

ADRIANA DO ROCIO LOPES

**ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS
POR ISÔMEROS DE C_3H_4 , C_4H_6 , C_4H_8 E C_4H_{10}**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

CURITIBA

2004

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**



PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da estudante Adriana do Rocio Lopes são de parecer favorável e consideram aprovada a defesa final da Defesa de Dissertação cujo título é Espalhamento Elástico de Elétrons por Isômeros de C_3H_4 , C_4H_6 , C_4H_8 E C_4H_{10} .

Curitiba, 23 de janeiro de 2004

Banca Examinadora

Prof. MÁRCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA
(Orientador/ Presidente) (UFPR)

Prof. MARCO AURÉLIO PINHEIRO LIMA
(UNICAMP)

Prof. ALEXANDRE GREZZI DE MIRANDA SCHMIDT
(UFPR)

Assinatura

Marcio H. F. Bettega
[Assinatura]
Alexandre Grezzi de Miranda Schmidt

“In the science one tries to tell people, in a such a way as to be understood by everyone, something that no one ever knew before. But in poetry, it’s the exact opposite.”

Paul A. M. Dirac

RESUMO

Apresentamos no presente trabalho os resultados dos cálculos das seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial para os isômeros das moléculas de C_3H_4 , C_4H_6 , C_4H_8 e C_4H_{10} . Os cálculos foram feitos utilizando o método multicanal de Schwinger com pseudopotencial com aproximação estático-troca.

Os isômeros de C_3H_4 são o aleno, propino e ciclopropeno, e encontramos uma concordância qualitativa com os resultados experimentais da seção de choque total e uma boa concordância com os resultados experimentais da seção de choque diferencial, para o aleno e o propino. Nossos resultados confirmam a existência de ressonâncias de forma na seção de choque e o efeito isômero (incluindo em nossos cálculos o ciclopropeno), ambos mostrados pelos trabalhos experimentais.

Os isômeros de C_4H_6 são o trans-1,3-butadieno, 2-butino e ciclobuteno, e encontramos uma concordância qualitativa com os resultados experimentais da seção de choque total para o trans-1,3-butadieno e o 2-butino. Nossos resultados confirmam a existência de ressonâncias de forma na seção de choque e o efeito isômero (incluindo em nossos cálculos o ciclobuteno), ambos também mostrados pelos trabalhos experimentais.

Para os isômeros de C_4H_8 , o trans- e cis-2-butenos, o skew- e o syn-1-butenos e o isobutenos, e para os isômeros de C_4H_{10} , o butano e o isobutano, não há resultados experimentais. Mas em nossos resultados prevemos a existência de ressonâncias de forma na seção de choque e mostramos a existência do efeito isômero para essas moléculas. Nós fizemos um estudo comparativo entre a seção de choque do 1,3-butadieno, do trans-2-butenos e do butano, e discutimos a semelhança da seção de choque.

ABSTRACT

In the present work we report integral, momentum transfer and differential cross sections for elastic scattering of low-energy electrons by isomers of C_3H_4 , C_4H_6 , C_4H_8 , and C_4H_{10} . We use in our calculations the Schwinger multichannel method with pseudopotentials at the fixed-nuclei static-exchange approximation.

For the isomers of C_3H_4 , allene and propyne, we found qualitative agreement between our results and the experimental total cross sections, and very good agreement between our results and the experimental differential cross sections. Though the inclusion of a third isomer, cyclopropene, our results confirm the *isomer effect*, reported by the experimental studies.

For the isomers of C_4H_6 , we also found qualitative agreement between our results and the measured total cross sections. In particular, our results confirm the existence of the shape resonances in the cross sections of 1,3-butadiene and 2-butyne, reported by the experimental study. We also investigated the *isomer effect* including a third isomer in our calculations, cyclobutene. Our results also confirm the existence of this effect that has been pointed out by the experimental study.

We also calculated cross sections for a series of isomers of C_4H_8 , namely trans- and cis-2-butene, skew- and syn-1-butene, and isobutene, and for two isomers of C_4H_{10} , butane and isobutane. We discuss the *isomer effect* for these molecules and also the shape resonances found in their cross sections. Finally, we make a comparative study between the cross sections of C_4H_6 (1,3-butadiene), C_4H_8 (trans-2-butene), and C_4H_{10} (butane), all belonging to the C_{2h} group. We discuss similarities in their cross sections and the role of the hydrogens in the scattering process.

AGRADECIMENTOS

- ao meu orientador Márcio Henrique Franco Bettiga, um agradecimento especial pela dedicação, compreensão e amizade. Minha sincera gratidão e admiração por sua pessoa.

- aos meus pais Olici e Sirlei e aos meus irmãos Marcelo e Kelita pelo amor e pelo apoio incondicional.

- aos meus amigos Denilso, Fabiano, João e Cris, por todos os bons momentos.

- ao grupo de física atômica e molecular.

- à todos os meus amigos e colegas da pós-graduação, pelo apoio e pela ajuda em todas as horas.

- ao Clóvis pela ajuda no começo e ao Emerson pelas figuras.

- ao CNPq pela ajuda financeira na aquisição de recursos computacionais.

- à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná pela ajuda financeira na aquisição de recursos computacionais.

- ao CENAPAD-SP - Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo pelo suporte computacional.

- ao professor Carlos M. de Carvalho pelo suporte computacional.

- à CAPES pela ajuda financeira.

- à todos que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

- à Deus pela força.

Conteúdo

1	Introdução	3
2	Método Multicanal de Schwinger	6
2.1	Espalhamento por um potencial	7
2.2	Equação de Lippmann-Schwinger	12
2.3	Método Multicanal de Schwinger (SMC)	15
2.4	Descrição do alvo	22
2.5	Implementação dos Pseudopotenciais	26
2.6	Mudança do Referencial da molécula para o referencial do laboratório .	29
3	Isômeros de C_3H_4	31
3.1	Procedimentos Computacionais	33
3.2	Resultados	35
3.2.1	Aleno	35
3.2.2	Propino	38
3.2.3	Ciclopropeno	41
3.2.4	Efeito isômero	43
3.3	Conclusão	46
4	Isômeros de C_4H_6	48
4.1	Procedimentos Computacionais	49
4.2	Resultados	50
4.2.1	2-butino	50
4.2.2	Trans-1,3-butadieno	54
4.2.3	Ciclobuteno	55
4.2.4	Efeito Isômero	57

4.3	Conclusão	59
5	Isômeros de C_4H_8	61
5.1	Procedimentos Computacionais	62
5.2	Resultados	63
5.2.1	Isobuteno	63
5.2.2	Cis- e Trans-2-buteno	65
5.2.3	Skew- e Syn-1-buteno	68
5.2.4	Efeito Isômero	71
5.3	Conclusão	73
6	Isômeros de C_4H_{10}	75
6.1	Procedimentos Computacionais	76
6.2	Resultados	77
6.2.1	Butano	77
6.2.2	Isobutano	78
6.2.3	Efeito Isômero	79
6.2.4	Comparação das seções de choque dos isômeros de C_4H_6 , C_4H_8 , e C_4H_{10}	81
6.3	Conclusão	82
7	Conclusão	84
	Referências Bibliográficas	86

Capítulo 1

Introdução

Na natureza existem muitas partículas livres colidindo com a matéria, produzindo reações e produtos, em que a análise desses efeitos pode ser feita através de métodos computacionais. Em particular o estudo teórico de processos de colisões entre elétrons ou pósitrons [1, 2] com moléculas teve um grande desenvolvimento nas últimas décadas.

Uma das classes de moléculas que passou a ser muito estudada são os hidrocarbonetos. O espalhamento de elétrons por moléculas formadas por átomos de carbono e hidrogênio possui uma variedade de aplicações. Além disso, esses átomos são encontrados facilmente na natureza, tornando fácil sua utilização.

Esse espalhamento é descrito pela colisão com elétrons de baixa energia, menos que 50 eV, e seu estudo pode ser aplicado em muitas áreas. Podemos citar o estudo de gases poluentes na atmosfera, modelo de simulação de atmosferas em estrelas e a dinâmica de nuvens interestelares. Esses elétrons do contínuo que colidem com as moléculas do gás podem gerar dissociação de moléculas, geração e destruição de íons negativos, reações químicas, elétrons livres, radicais e moléculas mais estáveis [3]. Esse é o mesmo processo que ocorre em plasmas, que são meios gasosos com correntes elétricas mantidas através da aplicação de campos externos.

O estudo de espalhamento de elétrons por moléculas pode ser aplicado principalmente para a análise de plasma frio ou plasma de processamento, como tecnologia de ponta na indústria. Os plasmas de processamento são gases parcialmente ionizados, e são aplicados na superfície de materiais utilizados na fabricação de circuitos integrados na indústria eletrônica e em filmes finos. E também é muito utilizado na fabricação de semicondutores [4].

Os plasmas frios tem grande aplicação na microeletrônica. Através dos meios de descarga são geradas as espécies químicas responsáveis pelo recobrimento de substratos (coating), corrosão de superfícies (etching), polimerização, entre outros. Essa

descarga de plasma é utilizada para a modificação das propriedades na superfície de materiais [5, 6]. Os plasmas de processamento também são utilizados nas indústrias aeroespaciais (estudar os fluídos em torno de veículos espaciais ou satélites na reentrada da atmosfera), automotivas e biomédica.

Uma aplicação é a deposição de vapor químico de plasma (CVD) em filmes de carbono na forma diamante, em que todos os reagentes estão na mesma temperatura. A utilização de hidrocarbonetos como plasmas frios pode ser uma alternativa para substituir o silício nesse tipo de deposição. Esses filmes finos de carbono são muito utilizados como discos magnéticos [7, 8, 9].

A modelagem numérica desses plasmas frios depende do conhecimento da seção de choque de espalhamento. Através das seções de choque elástica, inelástica e de ionização podemos ajudar na compreensão de processos químicos e físicos que ocorrem em plasmas. A obtenção de dados experimentais das seções de choque de espalhamento é muito difícil, fazendo com que resultados experimentais nessa área sejam muito escassos. Os cálculos teóricos, com isso, passaram a ter grande importância nessa área, com resultados significantes. Para os hidrocarbonetos, isso não é muito diferente. Trabalhos experimentais que envolvem espalhamento de elétrons pelas moléculas de C_3H_4 , C_4H_6 , C_4H_8 e C_4H_{10} são bem difíceis de serem encontrados [10].

Como o cálculo de espalhamento de elétrons por moléculas envolve muitas partículas, podemos dizer que temos um problema que envolve muitos corpos. Como a solução exata para esse tipo de problema é muito complicada, utilizamos aproximações para a realização desses cálculos. Uma primeira aproximação é considerar o núcleo da molécula fixo no espaço, não levando em conta o movimento vibracional e o rotacional. Outra aproximação é considerar que a nuvem eletrônica da molécula alvo não sofre distorção devido a presença do elétron incidente, e que só vamos considerar os efeitos de troca devido a indistinguibilidade dos elétrons e os efeitos coulombianos. Essa é a aproximação estático-troca. Esse alvo molecular é descrito dentro de outra aproximação, a de Hartree-Fock [11].

Como nosso interesse é o cálculo da seção de choque elástica, um método aproximado, que é variacional na amplitude de espalhamento, e que é utilizado para moléculas de geometria arbitrária é o método multicanal de Schwinger (SMC) [12, 13, 14, 15]. Entre as características principais, ele permite cálculos envolvendo espalhamento elástico, inelástico, inclusão de efeitos de troca e polarização. Como a colisão de elétrons com moléculas envolve muitos elétrons, e as integrais dependem do número de elétrons, teremos muitas integrais para resolver, sendo que temos um custo computacional muito grande. Para diminuir o tempo de computação utilizamos nos cálculos somente os elétrons de valência da molécula. Para isso, usamos os pseudopotenciais *norm-conserving* descritos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [16]. Eles foram implementados no método multicanal de Schwinger por Bettega *et al.*, sendo

denominado método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais (SMCPP) [17]. A fundamentação teórica será discutida com mais detalhes no capítulo 2.

Na classe dos hidrocarbonetos temos moléculas que possuem isômeros, ou seja, possuem a mesma fórmula molecular, mas suas estruturas são diferentes [18], e portanto as propriedades físicas e químicas são diferentes também. Devido a isso, podemos verificar como mudanças na estrutura da molécula alvo se refletem no processo de espalhamento. Um dos objetivos desse trabalho é mostrar como essa mudança na estrutura influencia, principalmente, a seção de choque elástica. O efeito isômero é uma maneira de averiguar como a seção de choque pode variar para pequenas energias, e a partir de energias em torno de 40 eV as curvas de seção de choque passam a ser semelhantes [19].

No presente trabalho utilizamos o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais, assim como as aproximações estático-troca e de núcleos fixos para calcular as seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial elástica para os isômeros de C_3H_4 , C_4H_6 , C_4H_8 e C_4H_{10} .

No capítulo 3 apresentamos os resultados para os isômeros de C_3H_4 , aleno, propino e ciclopropeno. Nesse capítulo comparamos nossos resultados com os resultados experimentais da seção de choque total medida por Szmytkowski e Kwitnewski [20], e os resultados da seção de choque diferencial medida por Nakano *et al.* [21]. Nesses resultados foi encontrado uma ressonância de forma, onde o elétron fica preso num orbital virtual formando um estado ligado (ocorrendo a formação de um ânion temporário), para o aleno e para o propino, o que foi comprovado pelos nossos resultados teóricos. Para comprovarmos o efeito isômero incluímos também os resultados do ciclopropeno, e discutiremos mais detalhes no capítulo.

Para os isômeros de C_4H_6 , 2-butino e 1,3-butadieno comparamos nossos resultados com os resultados experimentais medidos por Szmytkowski e Kwitnewski [22], e incluímos um terceiro isômero, o ciclobuteno, para comprovarmos a existência do efeito isômero. Nossos resultados mostram a existência de duas ressonâncias de forma para cada isômero, como foi medido pelos experimentais, e que será discutido com maiores detalhes no capítulo 4.

Nos capítulos 5 e 6 mostramos os resultados para os isômeros de C_4H_8 , isobuteno, trans- e cis-2-butenos e skew- e syn-1-butenos; e para os isômeros de C_4H_{10} , butano e isobutano. Para essas moléculas não são encontrados resultados experimentais sobre medidas da seção de choque, por isso prevemos a existência de ressonâncias de forma para cada isômero, e também discutimos o efeito isômero para cada molécula. E no último capítulo, escrevemos a conclusão geral sobre o trabalho.

Capítulo 2

Método Multicanal de Schwinger

Quando ocorre a colisão de um elétron com uma molécula, os processos que ocorrem durante essa colisão são descritos pela mecânica quântica. Durante a interação elétron-molécula, o elétron tem sua direção de propagação mudada, ou seja, ele é espalhado. Devido a essa interação podem ocorrer também alguns processos envolvendo a estrutura eletrônica da molécula, como:

- colisão elástica: não há transferência de energia nos modos internos do alvo;
- colisão inelástica: há uma perda da energia cinética do elétron para o alvo, gerando excitações eletrônica, rotacional ou vibracional;
- ionização;
- dissociação.

Na colisão elástica ou inelástica, podemos ter efeitos de polarização, que é a deformação da nuvem eletrônica do alvo induzida pelo campo do elétron incidente. Podemos observar também o aparecimento de ressonâncias.

Utilizando a conservação de energia, podemos escrever a energia relacionada à colisão como,

$$E = \frac{k_i^2}{2} + \varepsilon_i = \frac{k_f^2}{2} + \varepsilon_f,$$

onde ε é a energia do alvo e k é o vetor de onda do elétron do contínuo, e os índices i, f indicam o estado inicial e o final.

Cada um dos processos citados acima que ocorre durante a colisão representar um possível canal a ser aberto. Quando mais de um canal é aberto teremos um processo multicanal. Podemos caracterizar um canal como aberto ou fechado. Um canal aberto é aquele que não viola as leis de conservação de energia (concorda com a equação acima). Um canal fechado viola as leis de conservação de energia.

Para uma melhor compreensão do espalhamento elástico de elétrons por moléculas, inicialmente vamos discutir nesse capítulo o espalhamento por um potencial. Na seção seguinte vamos mostrar a equação de Lippmann-Schwinger e o princípio variacional de

Schwinger, que fornece uma expressão para a amplitude de espalhamento.

Esse princípio é a base para o método que é discutido na seção seguinte. O método multicanal de Schwinger (SMC) [12, 13, 14, 15] utiliza funções de onda de muitos corpos para alvos moleculares, além de permitir cálculos para moléculas de geometria arbitrária. Na literatura existem outros métodos que calculam seção de choque para o espalhamento do tipo elétron-molécula, como o método de Kohn Complexo (CKM) [23], o método da matriz R [24], e o método do potencial modelo [25].

Vamos mostrar como é feita a descrição do alvo, utilizando o método Hartree-Fock, e vamos discutir a implementação dos pseudopotenciais no SMC e no método Hartree-Fock [17]. Os pseudopotenciais utilizados são do tipo *norm-conserving*, os quais incluem efeitos relativísticos, aperfeiçoados por Bachelet, Hamann, e Schlüter (BHS)[16]. E a sua aplicação é devido a diminuição do custo computacional utilizando somente os elétrons de valência. No final do capítulo é feita uma breve demonstração da mudança do referencial de coordenadas, da molécula para o laboratório.

2.1 Espalhamento por um potencial

O hamiltoniano de uma partícula livre, que possui um certo momento inicial \mathbf{k}_i e interage com um potencial V , como mostra a figura 2.1, pode ser escrito da forma [26]:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

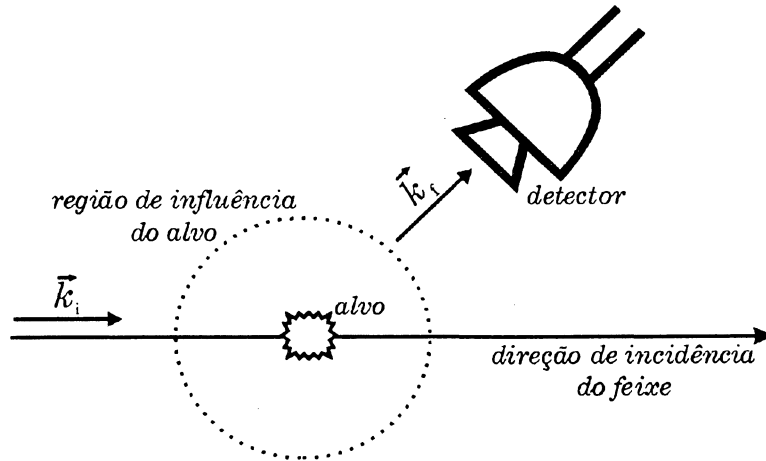


Figura 2.1: Descrição do sistema estudado, representando a colisão de uma partícula, com momento incidente \mathbf{k}_i e momento espalhado \mathbf{k}_f na direção do detector.

Para obtermos os autoestados estacionários do espalhamento dessa partícula, resolvemos a equação de Schroedinger independente do tempo,

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

onde H é o hamiltoniano do sistema e $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é a função de onda de espalhamento, com energia E . A solução para essa equação considerando o comportamento assintótico, quando r é muito grande (sistema de coordenadas da figura 2.2), pode ser escrita como:

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow A\{e^{ikz} + f(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r}\}. \quad (2.3)$$

O significado dessa equação (para r tendendo ao infinito) é que a função de onda de espalhamento é uma superposição de uma onda plana (e^{ikz}) e de uma onda esférica (e^{ikr}/r) emergindo com uma amplitude f que depende de θ e φ , e A é uma constante de normalização.

Através da função de onda de espalhamento podemos determinar a quantidade que descreve a probabilidade de um determinado processo colisional, conhecida como seção de choque, que está relacionada com a amplitude de espalhamento f ,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.4)$$

Para obtermos a seção de choque total devemos integrar em θ e φ , considerando todas as possíveis direções em que o feixe possa ter sido espalhado.

$$\sigma = \int |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (2.5)$$

Quando a partícula sofre a ação de um potencial central, $V = V(r)$, podemos separar a equação de Schroedinger usando coordenadas esféricas [27]. Em outras palavras, vamos utilizar uma nova base $\{R_l(r), Y_l^m(\theta, \phi)\}$, onde $R_l(r)$ é a função radial, e $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos.

No caso do potencial central, os autoestados são comuns para $\{H, L^2, L_z\}$. O operador de momento angular L^2 é agora uma constante de movimento, e possui autofunções comuns com uma componente de \mathbf{L} , L_z :

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.6)$$

$$L_z Y_l^m(\theta, \phi) = m Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.7)$$

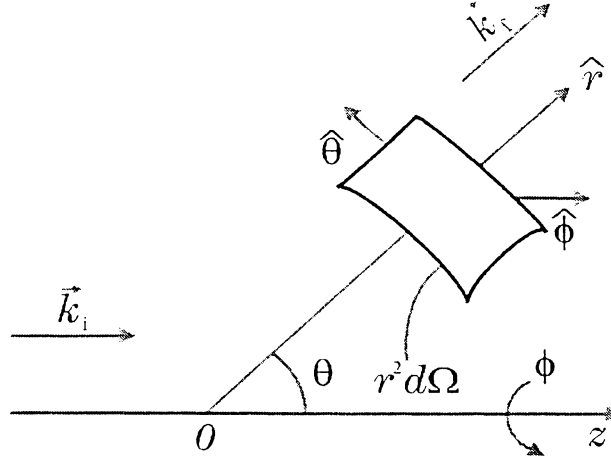


Figura 2.2: Sistema de coordenadas no referencial do laboratório para a colisão elétron-alvo, com vetor de onda incidente \mathbf{k}_i na direção z e vetor de onda espalhado \mathbf{k}_f , θ é o ângulo de espalhamento e $r^2 d\Omega$ é o ângulo sólido.

onde l é o número quântico do momento angular e m é o número quântico magnético. Nesse caso estamos usando unidades atômicas $\hbar = e = m = 1$ (onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , e é a carga do elétron, e m é a massa da partícula).

Como os operadores H, L^2, L_z comutam, podemos expandir a função de onda de espalhamento $\psi(k, \mathbf{r})$ em ondas parciais, que dependerá dos números quânticos l e m :

$$\psi(k, \mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} C_{lm}(k) R_l(k, r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.8)$$

onde $C_{lm}(k)$ são coeficientes da expansão que dependem do módulo do vetor de onda k .

Substituindo essa função na equação de Schroedinger, podemos encontrar uma equação diferencial radial,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0, \quad (2.9)$$

onde $k^2/2$ é a energia do sistema, $l(l+1)/r^2$ é o termo de barreira de potencial centrífugo da partícula incidente associado ao momento angular l , $U = 2V$ é o potencial reduzido do alvo, e $u_l(k, r) = r R_l(k, r)$.

Aplicando as condições de contorno, para que a solução dessa equação satisfaça a condição assintótica, e comparando com a equação 2.3, podemos obter uma equação para a amplitude de espalhamento em ondas parciais:

$$f_k(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta). \quad (2.10)$$

onde δ_l é o deslocamento de fase (*phase shift*) que depende de k e $P_l(\cos \theta)$ são polinômios de Legendre, sendo que a amplitude depende do valor do número quântico do momento angular l .

Utilizando a expressão da amplitude de espalhamento, podemos obter uma expressão para a seção de choque integral, que depende da energia k e do deslocamento de fase:

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (2.11)$$

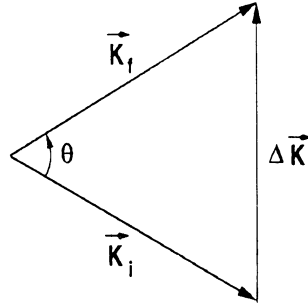


Figura 2.3: O vetor de onda inicial \mathbf{k}_i , o vetor de onda final \mathbf{k}_f , e o vetor de onda de transferência $\Delta \mathbf{k}$. Para espalhamento elástico $k = |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ e $|\Delta \mathbf{k}| = k\sqrt{2(1 - \cos \theta)}$.

Podemos também obter uma representação da seção de choque na forma de transferência de momento linear, onde o fator $(1 - \cos \theta)$, como mostra a figura 2.3, é a fração inicial do momento perdido pela partícula incidente:

$$\sigma_M = \int d\Omega (1 - \cos \theta) |f_k(\theta)|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\delta_{l+1} - \delta_l). \quad (2.12)$$

O deslocamento de fase, introduzido na equação para a amplitude de espalhamento, pode ser calculado através da equação,

$$\tan \delta_l(k) = -k \int_0^{\infty} j_l(kr) U(r) R_l(r) r^2 dr, \quad (2.13)$$

onde j_l é a função esférica de Bessel, $U(r)$ é o potencial reduzido e $R_l(r)$ é a função radial. O limite superior da integral indica que podemos integrar essa equação até o

alcance do potencial. Através do estudo do deslocamento de fase, podemos obter a seção de choque e também informações sobre o sistema a ser estudado.

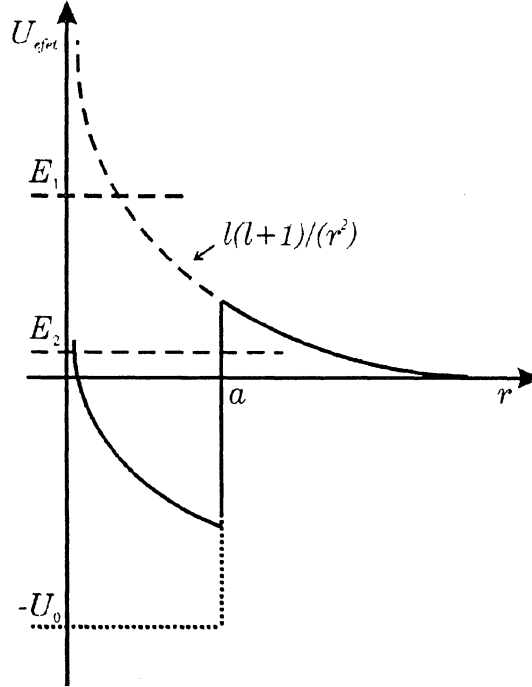


Figura 2.4: Gráfico que mostra a variação do potencial efetivo (U_{efet}) num determinado valor de r . Onde a linha sólida corresponde ao potencial efetivo, a linha tracejada corresponde a barreira de potencial centrífuga, e a linha pontilhada corresponde ao poço de potencial quadrado do alvo; a é a largura do poço, e E é a energia de incidência.

Uma das informações que podemos obter com o cálculo do deslocamento de fase é a variação que ocorre nas curvas da seção de choque para uma determinada energia E_R , que podemos descrever como um estado virtual ou uma ressonância [28]. A ressonância ocorre quando uma partícula fica presa num estado metaestável durante um certo tempo. Quanto maior for o tempo de aprisionamento da partícula, menor será a largura da ressonância numa curva de seção de choque.

Podemos citar um exemplo para o caso de espalhamento de elétrons por moléculas e que será discutido mais adiante: os estados virtuais geram ressonâncias de forma, onde o elétron é aprisionado pelo potencial resultante da combinação do potencial molecular com as barreiras de momento angular, formando um íon temporário, e aumentando o tempo de colisão.

Na figura 2.4 temos um exemplo de um caso, onde há a combinação de um poço de potencial quadrado mais uma barreira centrífuga, com $l > 0$. Quando a barreira é alta, no caso de espalhamento de elétrons com energia (E_2), teremos estados metaestáveis com um certo tempo de vida. O elétron vai ficar aprisionado, devido ao efeito túnel, por um certo período de tempo, gerando ressonâncias até escapar do potencial,

voltando ao contínuo.

2.2 Equação de Lippmann-Schwinger

Num problema em que uma partícula é espalhada por um potencial V , a equação de Schroedinger independente do tempo é da forma [29]:

$$[\nabla_r^2 + k^2]\psi(k, \mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(k, \mathbf{r}), \quad (2.14)$$

onde $\psi(k, \mathbf{r})$ é a função de onda de espalhamento, k^2 é a energia cinética da partícula, e $U = 2V$ é o potencial reduzido. Uma solução para esta equação seria da forma,

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)}U|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.15)$$

onde o termo $|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ corresponde a uma onda plana, sendo a solução da equação de Schroedinger para a partícula livre, quando o potencial é zero,

$$H_0|\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (2.16)$$

Na equação acima H_0 é o hamiltoniano da partícula livre com energia cinética $p^2/2m$, sendo que ϕ pode ser descrita por uma onda plana. A função de Green associada a H_0 carrega a condição de contorno da função, e esse operador deve satisfazer a equação de Helmholtz,

$$(\nabla^2 + k^2)G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.17)$$

onde o operador de Green da equação acima pode ser escrito na forma:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}. \quad (2.18)$$

Na representação de coordenadas, multiplicando a equação 2.15 por $\langle \mathbf{r} |$, temos a equação de Lippmann-Schwinger na forma integral,

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) + \int d^3r' G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}(\mathbf{r}'). \quad (2.19)$$

Introduzindo um conjunto completo de ondas planas em 2.18,

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -(2\pi)^{-3} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{k'^2 - k^2 \mp i\varepsilon} d\mathbf{k}'. \quad (2.20)$$

Para resolvermos a integral consideramos o fator ε como muito pequeno. Resolvendo a equação para determinar a função de Green para a partícula livre, temos:

$$G^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm i\mathbf{k} \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.21)$$

Substituindo na equação integral de Lippmann-Schwinger, e fazendo o r tender ao infinito,

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) \rightarrow \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int d^3r' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}'). \quad (2.22)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda incidente (\mathbf{k}_i), e \mathbf{k}' é o vetor de onda espalhado (\mathbf{k}_f).

Comparando com a equação 2.3, encontramos uma expressão para a amplitude de espalhamento,

$$f = -2\pi^2 \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.23)$$

que pode ser escrita também da forma:

$$f = -2\pi^2 \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | U | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.24)$$

sendo $\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$ a função de onda de espalhamento associada a \mathbf{k}_i ; $\psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}$ é a função de onda associada a \mathbf{k}_f ; $\phi_{\mathbf{k}_i}$ e $\phi_{\mathbf{k}_f}$ são ondas planas associadas a \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f , respectivamente. A primeira expressão para a amplitude de espalhamento está relacionada com uma onda plana com direção de propagação k mais uma onda esférica saindo. A outra solução está associada a $\psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}$ e corresponde a uma onda esférica convergindo.

Considerando um caso onde a colisão é elástica, o módulo do vetor de onda incidente é igual ao módulo do vetor de onda da partícula espalhada, nesse caso só a direção muda, ou seja, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k$.

Para calcularmos a amplitude de espalhamento é utilizado um método variacional, o qual transforma a amplitude f num funcional da função de onda de espalhamento. Primeiramente, escrevemos a equação de Lippmann-Schwinger multiplicada pelo potencial de interação U :

$$U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)} \rangle = U | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle + U G_0^{(\pm)} U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)} \rangle. \quad (2.25)$$

Isolando o termo $U|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ e substituindo-o na equação da amplitude de espalhamento, obtemos uma terceira representação para f

$$f = -2\pi^2 \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | U - U G_0^{(+)} U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.26)$$

Somando as duas definições da equação da amplitude (equação 2.23 e 2.24) e subtraindo da equação acima, obtemos uma outra expressão exata para o f , que agora é um funcional da função de onda de espalhamento.

$$[f] = -2\pi^2 [\langle \phi_{\mathbf{k}_f} | U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | U | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | U - U G_0^{(+)} U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (2.27)$$

Como o potencial utilizado é de curto alcance, e em todos os termos que a função de onda aparece, ela está multiplicada pelo potencial de interação, só temos a necessidade de descrever os termos na região de alcance de U , e fora desse alcance, podemos desprezar a função de onda. Expandindo a função de onda em um conjunto de bases conhecidas $\{\chi_m\}$,

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) |\chi_m\rangle \quad \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f) \langle \chi_n| \quad (2.28)$$

Onde agora $\{a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i), a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f)\}$ são parâmetros variacionais que, determinados, dão a forma do elemento de matriz a ser calculado. Deve-se impor que a amplitude de espalhamento seja estacionária, com a seguinte condição:

$$\frac{\partial [f]}{\partial a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i)} = \frac{\partial [f]}{\partial a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f)} = 0. \quad (2.29)$$

Derivando o funcional da amplitude de espalhamento podemos determinar os coeficientes a_n e a_m :

$$a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) = \sum_n (d^{-1})_{mn} b_n(\mathbf{k}_i), \quad (2.30)$$

$$a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f) = \sum_m (d^{-1})_{mn} b_m^\dagger(\mathbf{k}_f), \quad (2.31)$$

onde os elementos b_n e b_m^\dagger podem ser escritos como:

$$b_n(\mathbf{k}_i) = \langle \chi_n | U | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.32)$$

$$b_m^\dagger(\mathbf{k}_f) = \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | U | \chi_m \rangle. \quad (2.33)$$

Determinando os coeficientes, e substituindo na equação 2.27, achamos uma expressão para a amplitude de espalhamento através do método variacional de Schwinger,

$$f = -2\pi^2 \sum_{m,n} \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | U | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | U | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.34)$$

onde o elemento de matriz d_{mn} acima é:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (2.35)$$

com $A^{(+)} = U - UG_0^{(+)}U$.

2.3 Método Multicanal de Schwinger (SMC)

O método multicanal de Schwinger é uma extensão do princípio variacional de Schwinger, sendo aplicado em estudos de espalhamento de elétrons por moléculas de geometria arbitrária. O método é *ab-initio* e permite cálculos de espalhamento elástico, a inclusão de efeitos de troca, polarização do alvo devido ao campo elétrico do elétron incidente e excitações eletrônicas.

Antes da descrição do método, vamos considerar o sistema para o qual o método vai ser aplicado. Como mostra a figura 2.2, um elétron com vetor de onda \mathbf{k}_i incide numa molécula alvo, com baixa energia (de 0 até 50 eV), que é da ordem da energia cinética dos elétrons de valência da molécula, e sai com momento \mathbf{k}_f , deslocado de um certo ângulo θ . Para os cálculos consideramos a aproximação de núcleos fixos. Podemos escrever o hamiltoniano do sistema (elétron + alvo), H_{N+1} , da seguinte maneira:

$$H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V. \quad (2.36)$$

O hamiltoniano do alvo H_N e o operador de energia cinética do elétron incidente T_{N+1} são, respectivamente

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.37)$$

$$T_{N+1} = -\frac{\nabla_{N+1}^2}{2}, \quad (2.38)$$

e V é a soma do potencial de interação elétron-elétron e do potencial de interação elétron-núcleo,

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{N+1}|} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{N+1}|}, \quad (2.39)$$

onde Z_{α} é a carga do núcleo α , \mathbf{r}_{α} é a sua posição, M é o número de núcleos da molécula alvo, \mathbf{r}_i são às coordenadas dos elétrons do alvo, e \mathbf{r}_{N+1} corresponde as coordenadas do elétron incidente. Nos cálculos serão utilizadas unidades atômicas ($\hbar = e = m = 1$).

Utilizando a equação de Lippmann-Schwinger:

$$\psi_m^{(\pm)} = S_m + G_0^{(\pm)} V \psi_m^{(\pm)}, \quad (2.40)$$

onde m é o índice relacionado ao canal, G_0 é a função de Green associada a $(E - H_0)$ escrita na equação 2.18, e S_m é a solução de H_0 , escrito como um produto da autofunção do alvo com uma onda plana;

$$S_m = \Phi_m e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}_{N+1}}. \quad (2.41)$$

O sinal (\pm) na equação de Lippmann-Schwinger indica que temos duas possíveis soluções no caso do elétron colidindo com uma molécula, com interpretações físicas diferentes. O sinal $(+)$ indica uma solução para a qual teremos uma condição assintótica de uma onda plana do elétron incidente mais uma onda esférica emergindo representando o fluxo espalhado. O sinal $(-)$ indica uma onda plana associada ao elétron com momento \mathbf{k}_f mais uma onda esférica convergindo.

Na equação 2.40 a função de onda $\psi_m^{(\pm)}$ é antissimétrica em relação à troca de partículas enquanto os termos S_m e $G_0^{(\pm)} V \psi_m^{(\pm)}$ não são. Como foi mostrado por Geltman [30], para garantir a antissimetria da função de onda de espalhamento devemos incluir os auto-estados do contínuo do alvo na representação da função de Green. Contudo, ao garantir a antissimetria estaríamos abrindo a possibilidade de ocorrer ionização do alvo no processo de colisão, onde mais de um elétron estaria submetido ao potencial coulombiano do íon. Isso implicaria na modificação da condição de contorno para a função de onda de espalhamento. Para que essa possibilidade não ocorra, projetamos a função de Green, considerando somente os canais abertos do alvo [31], utilizando o operador de projeção P que possui somente os autoestados acessíveis do alvo durante a colisão:

$$P = \sum_{l=1}^{N_0} |\Phi_l(1, 2, \dots, N)\rangle \langle \Phi_l(1, 2, \dots, N)|. \quad (2.42)$$

O operador P define o nível de aproximação do problema, definindo o acoplamento entre os canais abertos, com N_0 sendo o número de canais abertos. Para espalhamento elástico consideramos $N_0 = 1$ (estado fundamental).

Para acharmos uma expressão para a amplitude de espalhamento, o primeiro passo é multiplicar a equação de Lippmann-Schwinger pelo operador de projeção P :

$$P\psi_m^{(+)} = S_m + G_p^{(+)} V \psi_m^{(+)}. \quad (2.43)$$

Agora, a função de Green $G_p^{(+)}$ inclui apenas os canais abertos.

$$G_p^{(+)} = \sum_l \frac{|\Phi_l\rangle \langle \Phi_l|}{\frac{1}{2}k_l^2 - T_{N+1} + i\varepsilon}, \quad (2.44)$$

onde T_{N+1} é a energia do elétron incidente, $\frac{1}{2}k_l^2$ é a energia do elétron associado ao canal Φ_l , sendo que l representa os canais abertos. Reescrevendo a equação 2.43, multiplicada por V ,

$$(VP - VG_p^{(+)}V)\psi_m^{(+)} = VS_m, \quad (2.45)$$

A equação de Lippmann-Schwinger também pode ser escrita da seguinte forma:

$$A^{(+)}\psi_m^{(+)} = VS_m, \quad (2.46)$$

onde $A^{(+)} = VP - VG_p^{(+)}V$. Para obtermos uma estabilidade variacional teremos que ter $A^{(+)} = A^{(-)\dagger}$. Para isso, o elemento $VP = PV$, mas isso não ocorre pois $[V, P] \neq 0$, e a condição para a estabilidade variacional não é satisfeita. Vemos também que ao projetarmos a equação de Lippmann-Schwinger no espaço de canais abertos, estamos jogando fora informações físicas relacionadas ao espaço de canais fechados. Para recuperar essas informações, partimos do hamiltoniano total do sistema:

$$\hat{H}\psi_m^{(+)} = (E - H_{N+1})\psi_m^{(+)} = 0. \quad (2.47)$$

Para obter uma equação multicanal para a função de onda total, projeta-se a equação de Schroedinger com o complemento de canal fechado $(1 - aP)$, onde a é um parâmetro a ser determinado,

$$\hat{H}[aP + (1 - aP)]\psi_m^{(+)} = 0, \quad (2.48)$$

utilizando a relação de comutação $P\hat{H}_0 = \hat{H}_0P$ e que $\hat{H}_0 = \hat{H} + V$, podemos substituir na equação acima:

$$\frac{1}{a}\hat{H}\psi_m^{(+)} + (-\hat{H}P + VP - PV)\psi_m^{(+)} = 0. \quad (2.49)$$

Substituindo a equação 2.45 na forma $VP\Psi_m = VS_m + VG_p^{(+)}V\Psi_m$ na equação acima, obtemos a expressão:

$$VS_m = \left[\frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(+)}V - \frac{1}{a} \left[\frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) - \hat{H} \right] \right] \Psi_m. \quad (2.50)$$

Comparando com a equação 2.46, encontramos $A^{(+)}$:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(+)}V - \frac{1}{a} \left[\frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) - \hat{H} \right]. \quad (2.51)$$

Devemos determinar o fator a , de modo que a condição $A^{(+)} = A^{(-)\dagger}$ venha a ser satisfeita. Se utilizarmos funções de quadrado integrável, não teremos problema. O problema ocorre quando utilizamos funções que não são da forma L^2 , ou seja, a função de onda não se anula no infinito. Esse problema ocorre porque o operador hamiltoniano \hat{H} não é hermiteano em integrais que envolvem dois orbitais de espalhamento, devido ao operador de energia cinética T_{N+1} [32].

Para alcançar a condição de estabilidade variacional, impomos que os elementos de matriz abaixo sejam iguais a zero quando calculamos entre funções que não sejam de quadrado integrável:

$$\langle \chi_{\mathbf{k}_m} | \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] | \chi_{\mathbf{k}_n} \rangle = 0. \quad (2.52)$$

Na equação acima, somente estamos utilizando os termos que possuem o operador hamiltoniano \hat{H} , pois ele carrega o operador de energia cinética. Resolvendo essa equação, podemos determinar o valor do parâmetro a . Atuando \hat{H} nos kets, encontramos que $a = N + 1$. O operador A pode ser reescrito como:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(+)}V - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) + \frac{\hat{H}}{N+1}, \quad (2.53)$$

como todos os termos de $A^{(+)}$ são hermiteanos, menos o termo que envolve a função de Green, temos que esse termo concorda com a condição $A^{(+)} = A^{(-)\dagger}$, devido a $G_0^{(+)} = G_0^{(-)\dagger}$. Considerando que $A^{(-)}|\psi_m^{(-)}\rangle$, e seguindo o mesmo procedimento utilizado para determinar $A^{(+)}$, obteremos para $A^{(-)}$:

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(-)}V - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) + \frac{\hat{H}}{N+1}. \quad (2.54)$$

Comparando com o elemento de matriz obtido no princípio variacional de Schwinger, temos um novo A , e com isso um novo elemento de matriz d_{mn} a ser calculado. A equação para obter a amplitude de espalhamento no SMC é descrita por:

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.55)$$

onde,

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle. \quad (2.56)$$

O conjunto de bases conhecidas nesse caso é formado por determinantes de Slater de $(N+1)$ -elétrons, que são compostos por um conjunto de orbitais moleculares, expandidos em funções gaussianas cartesianas.

O conjunto $\{|\chi_m\rangle\}$ é chamado de espaço de configurações. Uma configuração é obtida de um produto antissimetrizado entre um estado do alvo $|\Phi_m\rangle$ e uma função de espalhamento $|\phi_i\rangle$ (representada por orbitais virtuais):

$$|\chi_n\rangle \equiv \mathcal{A}|\Phi_m\rangle|\phi_i\rangle. \quad (2.57)$$

onde \mathcal{A} é o operador de antissimetrização. Para a aproximação estático-troca, o operador de projeção é escrito como $P = |\Phi_1\rangle\langle\Phi_1|$. O espaço de configuração é descrito pelos orbitais virtuais $|\phi_m\rangle$ e o estado fundamental do alvo $|\Phi_1\rangle$:

$$|\chi_m\rangle \equiv \mathcal{A}|\Phi_1\rangle|\phi_m\rangle. \quad (2.58)$$

Com as relações acima, podemos obter todos os elementos de matriz do termo $A^{(+)}$ analiticamente, menos os termos que envolvem o operador $VG_p^{(+)}V$ (ou VGV), que é obtido numericamente. Para analisar esse termo, inserimos na equação 2.44 a relação de completeza de ondas planas,

$$\int d\mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = 1, \quad (2.59)$$

que fica da forma:

$$G_p^{(+)} = \sum_l \int d\mathbf{k} \frac{|\Phi_l \mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} \Phi_l|}{(k_l^2 - k^2)/2 + i\varepsilon}, \quad (2.60)$$

onde utilizamos que $T_{N+1}|\mathbf{k}\rangle = k^2/2|\mathbf{k}\rangle$. Separando a parte real (principal) da parte imaginária (resíduo), podemos obter:

$$G_p^{(+)} = G_p^{(R)} + G_p^{(Pr)}. \quad (2.61)$$

Com as relações acima, o resíduo da função de Green pode ser descrito da seguinte forma:

$$G_p^{(R)} = i\pi \sum_l k_l \int d\Omega_{\hat{k}_l} |\Phi_l \mathbf{k}_l\rangle \langle \mathbf{k}_l \Phi_l|. \quad (2.62)$$

E a parte principal da função de Green pode ser escrita como:

$$G_p^{(Pr)} = \sum_l P_r \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{1}{2}k_l^2 - \frac{1}{2}k^2} \int d\Omega_{\hat{k}_l} |\Phi_l \mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} \Phi_l|, \quad (2.63)$$

com Ω_{k_l} representando o elemento de ângulo sólido. O elemento de matriz que envolve o termo do VGV poderá ser reescrito da forma:

$$\langle \chi_m | VG_p^{(+)} V | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | VG_p^{(R)} V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | VG_p^{(Pr)} V | \chi_n \rangle. \quad (2.64)$$

O elemento de matriz do resíduo, também denominado de *on-shell*, pois depende diretamente da energia incidente k_l , pode ser escrito por,

$$\langle \chi_m | VG_p^{(R)} V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_l k_l g_{mn}^l(k_l), \quad (2.65)$$

o elemento de matriz do valor principal de Cauchy, também denominado *off-shell*, que não depende diretamente da energia incidente k_l , pode ser escrito como:

$$\langle \chi_m | VG_p^{(Pr)} V | \chi_n \rangle = \sum_l P_r \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{1}{2}k_l^2 - \frac{1}{2}k^2} g_{mn}^l(k), \quad (2.66)$$

onde o termo $g_{mn}^l(k)$ é:

$$g_{mn}^l(k) = \int d\Omega_{\hat{k}_l} \langle \chi_m | V | \Phi_l \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} \Phi_l | V | \chi_n \rangle. \quad (2.67)$$

Os dois elementos de matriz podem ser calculados numericamente, utilizando uma quadratura numérica no espaço dos momentos. Contudo o tempo computacional utilizado é muito grande. Esse tempo depende da quadratura escolhida para as variáveis angulares (θ e ϕ), e para k . A integração radial é feita definindo uma rede de pontos k , onde o termo $g_{mn}^l(k)$ é calculado para cada ponto da rede.

Os cálculos desses elementos se tornam muito caros pois as integrais relacionadas a eles devem ser calculadas para cada ponto da rede. Devido a esse problema, os pseudopotenciais têm uma grande importância para problemas de espalhamento. Com a utilização somente dos elétrons de valência o número de integrais diminui, e com isso é possível fazer cálculos de espalhamento para moléculas com átomos mais pesados. A implementação de pseudopotenciais será discutida mais adiante. Essas integrais primitivas que temos que calcular, as quais envolvem o potencial de repulsão elétron-elétron e atração elétron-núcleo [10], podem ser escritas da seguinte forma:

$$\langle \alpha \beta | V | \gamma \mathbf{k} \rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \alpha(\mathbf{r}_1) \beta(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \gamma(\mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2}, \quad (2.68)$$

$$\langle \alpha | V | \mathbf{k} \rangle = \int d^3 r \alpha(\mathbf{r}) \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.69)$$

As funções que foram expandidas em gaussianas cartesianas, representadas nas equações 2.68 e 2.69 por α, β, γ , têm a forma geral:

$$\alpha(\mathbf{r}; l, m, n, \mathbf{R}) = N_\alpha (x - X)^l (y - Y)^m (z - Z)^n e^{-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2}, \quad (2.70)$$

e são caracterizadas por α que é o expoente do orbital gaussiano, \mathbf{R} que é a coordenada do átomo, (l, m, n) que são os expoentes dos polinômios. Se a soma $l + m + n$ for 0 teremos gaussianas do tipo s , se for 1 teremos gaussianas do tipo p e se for 2 teremos gaussianas do tipo d .

Essas integrais devem ser calculadas para todas as combinações possíveis de gaussianas e todas as direções de \mathbf{k} . A integral de repulsão de dois elétrons é calculada com três gaussianas cartesianas mais uma onda plana. A integral de um elétron é calculada relacionando uma onda plana e uma gaussiana cartesiana. Como exemplo, na equação 2.68 que possui três gaussianas e uma onda plana, teremos $N_g^3 \times N_k$ integrais, onde N_g é o número de gaussianas e N_k ($N_k \times N_\theta \times N_\phi$) é o número de ondas planas,

que é definido por uma quadratura numérica.

Para a solução dessas integrais utilizamos a quadratura de Gauss-Legendre, os cálculos são feitos numericamente, transformando uma integral definida em uma soma ponderada:

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx = \sum_{i=1}^N w_i f(x_i) \quad (2.71)$$

onde N é o número de pontos, que podem ser aumentados para verificar a convergência do termo VGV . Em outras palavras, fixamos os pontos das quadraturas angulares θ e ϕ e variamos os pontos em k . Se não for suficiente, pode-se aumentar os pontos na quadratura angular, o que pode aumentar o tempo gasto com o cálculo, mas pode melhorar o resultado obtido.

2.4 Descrição do alvo

O alvo a ser descrito no caso é uma molécula com camada fechada, constituída por M núcleos mais os N elétrons, e a determinação da autofunção do estado fundamental é feito através da aproximação de Hartree-Fock [11]. A energia total do alvo para o estado fundamental é

$$E_1 = \langle \Phi_1 | H_N | \Phi_1 \rangle, \quad (2.72)$$

com H_N dado pela equação 2.37. A função de onda antissimétrica que descreve o auto-estado do sistema de N -partículas, é um determinante de Slater formado por um conjunto de orbitais de spin,

$$|\Phi_1\rangle = |\varphi_1\varphi_2\ldots\varphi_i\varphi_j\ldots\varphi_N\rangle. \quad (2.73)$$

Os orbitais de spin fornecem a posição espacial do elétron $\psi(\mathbf{r})$ e o seu spin (*up* para $\alpha(\omega) = \uparrow$ ou *down* para $\beta(\omega) = \downarrow$), podendo ser escrito na forma:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r}) \begin{cases} \alpha(\omega) \\ \beta(\omega) \end{cases} \quad (2.74)$$

Como o orbital espacial molecular é o mesmo para duas possíveis configurações de spin, a aproximação é chamada de restrita. Para determinarmos o melhor conjunto de orbitais φ_i que tornam o valor da energia E_1 um mínimo, aplicamos um princípio

variacional, utilizando pequenas variações de $\Phi \rightarrow \Phi + \delta\Phi$. O valor para a energia é determinado fazendo de E_1 um funcional dos orbitais φ_i , através da equação:

$$E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle. \quad (2.75)$$

Para isso, a condição $\delta E = 0$ deve ser satisfeita, onde a energia total é estacionária com respeito a qualquer variação em Φ . Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, encontramos um sistema de equações íntegro-diferenciais acopladas, que possui a forma:

$$f|\varphi_a\rangle = \varepsilon_a|\varphi_a\rangle, \quad (2.76)$$

onde f é o operador de Fock, e $a = 1, \dots, N$. A solução desse problema de autovalor é um conjunto ortonormal de orbitais de spin com energia ε_a . Esses orbitais de spin são ortonormais, seguindo a relação:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij},$$

e esses orbitais podem estar ocupados ou vazios (orbitais virtuais). Os orbitais de spin podem ser escritos em função dos orbitais moleculares espaciais $\{\psi_i\}$. Dessa forma, a função de onda pode ser reescrita como:

$$|\Phi_1\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}\rangle. \quad (2.77)$$

Como os orbitais espaciais são duplamente ocupados (spin up ψ_1 e spin down $\bar{\psi}_1$), o somatório vai até $N/2$ (para sistemas de camada fechada). Esses orbitais moleculares, também são ortonormais,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}.$$

A energia do alvo em termos desses orbitais moleculares pode ser escrita como:

$$E_1 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.78)$$

O termo h_{ii} é a soma da energia cinética mais a atração nuclear do elétron, dado pela integral do elemento de matriz do hamiltoniano de um elétron:

$$h_{ii} = \int d\mathbf{r}_1 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_\alpha|} \right] \psi_i(\mathbf{r}_1). \quad (2.79)$$

Os termos J_{ij} e K_{ij} são as integrais de dois elétrons de Coulomb e de troca, sendo definidas respectivamente por:

$$J_{ij} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2), \quad (2.80)$$

$$K_{ij} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1). \quad (2.81)$$

A integral de Coulomb é devida a repulsão entre as nuvens eletrônicas e a integral de troca ocorre devido a correlação do movimento dos elétrons.

O operador de Fock f para moléculas com camada fechada ($S = 0$, singlete), pode ser escrito como,

$$f(1) = h(1) + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_j(1) - K_j(1)). \quad (2.82)$$

E $J_j(1)$ e $K_j(1)$ são os operadores de Coulomb e de troca que atuam nos orbitais moleculares.

$$J_j(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_j(2), \quad (2.83)$$

$$K_j(1) \psi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) \right] \psi_j(1). \quad (2.84)$$

O operador de Coulomb é um operador local, e o operador de troca é um operador não-local que envolve a troca do elétron 1 com o elétron 2. Os índices 1 e 2 representam as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2, e os índices $i, j = 1, 2, \dots, N/2$.

Para obtermos a solução da equação de Fock devemos expandir os orbitais moleculares num conjunto de bases conhecidas e reais, os orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu. \quad (2.85)$$

Os orbitais ϕ_μ são representados por combinações lineares de funções gaussianas cartesianas, que estão descritas na equação 2.70. Como essas funções de base

não são ortonormais, pode haver uma sobreposição entre elas, gerando uma matriz de overlap que relaciona os orbitais atômicos dos elétrons,

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(1) \phi_\nu(1). \quad (2.86)$$

A expansão em orbitais atômicos transforma o sistema de equações íntegro-diferenciais em uma equação matricial não linear, conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothann,

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (2.87)$$

onde $i = 1, 2, \dots, k$, $C_{\nu i}$ é uma matriz quadrada ($k \times k$) de coeficientes de expansão, ε_i é a energia do orbital i , S é a matriz overlap, e a matriz de Fock F é dada por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{nucl} + G_{\mu\nu}, \quad (2.88)$$

com H sendo o hamiltoniano do núcleo, dado pela soma da integral da energia cinética mais a integral de atração nuclear, e G é o operador de dois elétrons da matriz de Fock. O hamiltoniano do núcleo é dado pela equação:

$$H_{\mu\nu}^{nucl} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl}. \quad (2.89)$$

O termo de energia cinética e o termo de energia potencial são, respectivamente,

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} \right] \phi_\nu(1), \quad (2.90)$$

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(1) \left[\sum_{\alpha} -\frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\alpha}|} \right] \phi_\nu(1). \quad (2.91)$$

E o operador $G_{\mu\nu}$ de dois elétrons é dado por,

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)], \quad (2.92)$$

onde P é a matriz da densidade de carga e está relacionada aos coeficientes, que são reais,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda i} C_{\sigma i}, \quad (2.93)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2). \quad (2.94)$$

A matriz de Fock é hermiteana, isto é, real e simétrica. Ela contém uma parte de um elétron (H^{nucl}) que é fixa dado um certo conjunto de bases, e uma parte com dois elétrons que depende da matriz densidade P e do conjunto de integrais de dois elétrons. Os orbitais moleculares calculados através do método Hartree-Fock são utilizados pelo método multicanal de Schwinger, que constrói e diagonaliza a matriz de Fock, montando as configurações que serão utilizadas no cálculo de espalhamento[33].

2.5 Implementação dos Pseudopotenciais

Devido ao grande número de integrais de dois elétrons, como as equações 2.68 e 2.69, para serem calculadas, a capacidade computacional para o cálculo de seção de choque envolvendo moléculas formadas por átomos mais pesados é muito grande, e o tempo consumido também. Para a diminuição tanto do número de elétrons como do número de funções gaussianas cartesianas usamos a implementação dos pseudopotenciais no método multicanal de Schwinger e na aproximação Hartree-Fock.

Para processos de colisão de baixa energia, somente os elétrons de valência são importantes, os elétrons mais próximos do núcleo não interagem com as partículas incidentes, em outras palavras, não há troca de elétrons das camadas mais externas para as mais próximas do núcleo, ocorrendo uma blindagem dos elétrons de caroço. Com isso o Z efetivo é menor que o Z real do átomo.

Com a eliminação dos elétrons que se encontram mais próximos do núcleo, o número de integrais será menor, e a função de onda poderá ser expandida em bases menores. Com isso temos uma simplificação nos cálculos, diminuindo o custo computacional.

Os pseudopotenciais que são utilizados foram primeiramente propostos por Hamann, Schlüter e Chiang [34], a partir de cálculos atômicos *ab-initio* realizados utilizando a *Local Density Approximation* (LDA). São independentes da energia e suaves na origem, e a função de onda conserva a norma (*norm-conserving*). Essa conservação implica que a norma função de onda total está relacionada com norma da pseudofunção [35]. Além disso, as funções de onda de valência são idênticas as funções de onda de todos os elétrons a partir de um raio de corte R_c (figura 2.5).

Esses pseudopotenciais foram aperfeiçoados por Bachelet, Hamann e Schlüter

(BHS) [16]. Em seus cálculos eles incluíram efeitos relativísticos e ajustaram os pseudopotenciais com funções analíticas (gaussianas e funções erro), facilitando o uso com bases envolvendo gaussianas e ondas planas, permitindo que os elementos de matriz que tivessem pseudopotenciais nessas bases sejam calculadas de forma fechada [33]. Como as funções de onda produzidas são suaves, sem nós, podemos utilizar um conjunto pequeno de funções de base para descrever a valência.

O operador \hat{V}_{pp} , que contém o pseudopotencial pode ser escrito como uma soma que relaciona o potencial do caroço com o potencial dos elétrons de valência:

$$\hat{V}_{pp} = \hat{V}_{caroco} + \hat{V}_{ion}, \quad (2.95)$$

onde o primeiro termo corresponde a um operador local e o segundo a um operador não local. A parte não local contribui apenas na região próxima à origem, sendo de curto alcance. Eles são descritos por:

$$\hat{V}_{caroco} = -\frac{Z_\nu}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}(\rho_i^{\frac{1}{2}} r), \quad (2.96)$$

com c_i sendo uma constante de decaimento e ρ_i um coeficiente linear que descreve o núcleo atômico, e **erf** é a função erro, sendo que estas constantes estão tabeladas no artigo de pseudopotenciais de (BHS) [16],

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\hat{r}) \int d\hat{r}' Y_l^m(\hat{r}'), \quad (2.97)$$

onde as constantes A_{njl} e σ_{jl} também se encontram tabeladas no artigo já mencionado.

A implementação do pseudopotencial feita por Bettge *et al.* [17], consiste em mudar nas integrais que envolvem o potencial $-Z/r$, que é o potencial nuclear, pelo potencial \hat{V}_{pp} , que contém os elétrons de valência.

Na descrição do alvo feita pela aproximação de Hartree-Fock, a implementação do pseudopotencial ocorre na integral que calcula o potencial nuclear,

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d^3r \phi_\mu \left[-\frac{Z_c}{r} \right] \phi_\nu. \quad (2.98)$$

Tem-se o potencial nuclear (o termo entre conchetes), substituído pelo pseudopotencial, entre os dois orbitais atômicos,

$$V_{\mu\nu}^{pp} = \int d^3r \phi_\mu \hat{V}_{pp} \phi_\nu. \quad (2.99)$$

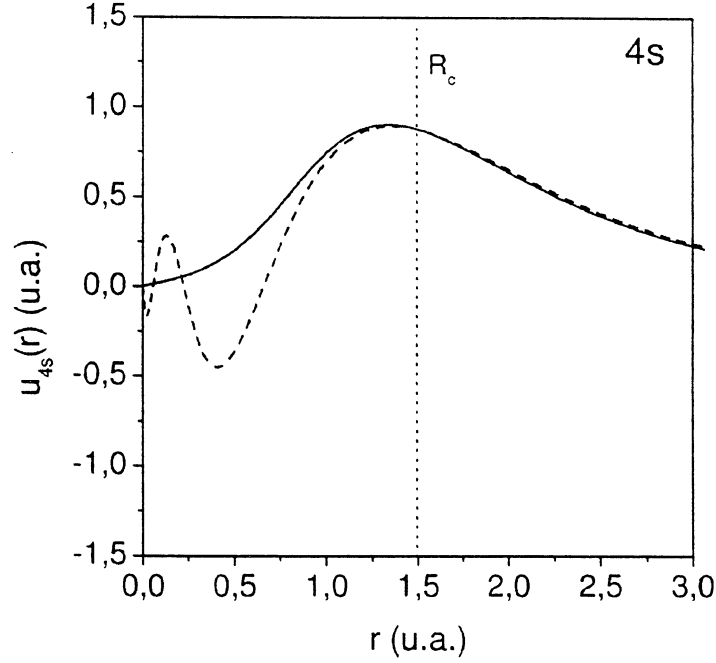


Figura 2.5: Gráfico com o cálculo da função 4s para o Kriptônio, onde a linha tracejada corresponde a função com todos os elétrons, e a linha cheia corresponde a função com pseudopotencial. R_c é o raio do caroço.

No método multicanal de Schwinger (SMC), além das integrais do tipo 2.98 que são transformadas, as integrais híbridas do potencial nuclear entre uma onda plana e um orbital atômico,

$$V_{k\nu}^{nuc} = \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[-\frac{Z_c}{r} \right] \phi_\nu, \quad (2.100)$$

são transformadas para,

$$V_{k\nu}^{pp} = \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{V}_{pp} \phi_\nu. \quad (2.101)$$

Com isso, o tempo computacional diminui, pois os elétrons do núcleo não são utilizados, podendo-se assim, utilizar bases menores para o cálculo das integrais. Na figura 2.5 temos o cálculo da função do orbital 4s para o átomo de Kriptônio, onde o nó desaparece da função calculada com o pseudopotencial. Verificamos que a partir do R_c as funções são iguais, mas que a descrição próxima à origem não é boa. Isso limita os cálculos dos pseudopotenciais para espalhamentos de baixa energias, e para altas energias essa implementação não é favorável.

2.6 Mudança do Referencial da molécula para o referencial do laboratório

No método multicanal de Schwinger, a amplitude de espalhamento é obtida no referencial da molécula, mas para os resultados calculados poderem ser comparados com os valores experimentais, temos que mudar do referencial da molécula para o referencial do laboratório, considerando que no gás as moléculas se encontram orientadas de forma aleatória em relação ao feixe incidente [36].

No referencial da molécula a amplitude de espalhamento é descrita por:

$$f^{SMC}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.102)$$

onde o índice i indica o estado inicial e f o estado final. Como $S_n (n = i, f)$, é uma onda plana, podemos reescrever a amplitude em razão dos vetores de onda,

$$f^{SMC}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \langle \hat{k}_f | f(k_f, k_i) | \hat{k}_i \rangle. \quad (2.103)$$

No referencial do laboratório, o feixe incidente \mathbf{k}_i está ao longo do eixo z . O primeiro passo é rotacionar do referencial da molécula que se encontra no sistema de coordenadas (x, y, z) para o referencial do laboratório com o novo sistema de coordenadas (x', y', z') . Para isso, expande-se a amplitude de espalhamento em ondas parciais usando harmônicos esféricos,

$$f^{SMC}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) Y_l^m(\hat{k}_f). \quad (2.104)$$

Com,

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \langle \hat{k}_f | l, m \rangle, \quad (2.105)$$

$$f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) = \langle l, m | f(k_f, k_i) | \hat{k}_i \rangle. \quad (2.106)$$

Os ângulos de Euler (α, β, γ) que serão utilizados, são representados na figura 2.6, onde $\alpha = \varphi_i$, $\beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$. A rotação será feita utilizando as matrizes de rotação de Wigner $D_{m,m'}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$, que roda os harmônicos esféricos $Y_l^m(\hat{k})$. A relação utilizada é a seguinte:

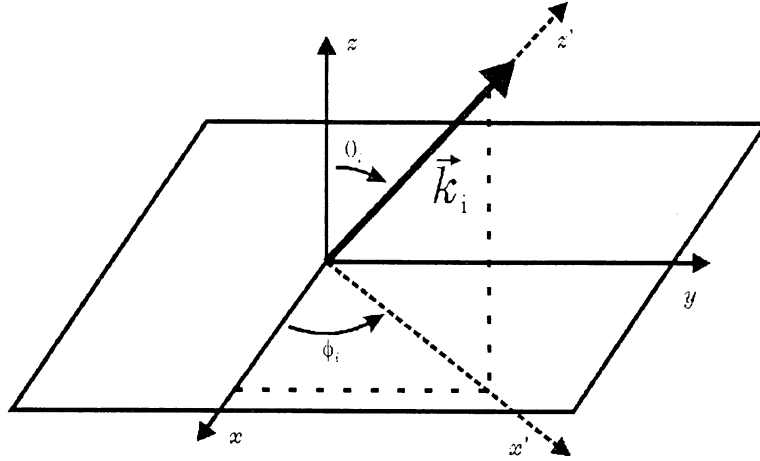


Figura 2.6: Sistema de referencial que mostra as rotações de Euler (θ_i, ϕ_i) , do referencial da molécula (x, y, z) para o referencial da laboratório (x', y', z') .

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \sum_{\mu} D_{\mu, m'}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{\mu}(\hat{k}_f). \quad (2.107)$$

Utilizando as matrizes de Wigner a equação da amplitude de espalhamento no referencial do laboratório fica:

$$f^L(\mathbf{k}', \mathbf{k}_i) = \sum_{l, m, \mu} f_{lm}(k_f, \mathbf{k}_i) D_{m, \mu}^{(l)*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{\mu}(\hat{k}_f). \quad (2.108)$$

A seção de choque no referencial do laboratório será:

$$\sigma(\theta', \phi', k_i, k_f) = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\mathbf{k}', \mathbf{k}_i)|^2. \quad (2.109)$$

Como estamos fazendo espalhamento elástico $k_i = k_f$. A integração em \hat{k}_i representa a média sobre todas as orientações da molécula, ou equivalente a manter a molécula fixa e variar as direções de incidência do feixe de partículas. Foi usado a quadratura de Gauss-Legendre nas integrais angulares. A seção de choque será obtida integrando sobre o ângulo ϕ' , e fazendo uma média sobre os spins do estado inicial e uma soma sobre os spins do estado final.

Capítulo 3

Isômeros de C_3H_4

Os três isômeros mais estáveis da molécula de C_3H_4 , são o aleno, o propino e o ciclopropeno. Mas essa molécula também possui outros isômeros, não estáveis, que podem ser encontrados, como o vinilmetileno e o ciclopropilideno [37]. Esses isômeros estáveis são isômeros geométricos, e a diferença está na geometria de cada um. O aleno possui duas ligações duplas, o propino possui uma ligação tripla, e os dois são de cadeia aberta, enquanto o ciclopropeno é de cadeia fechada.

Na figura 3.1 mostramos a estrutura do aleno, que pertence ao grupo de si-

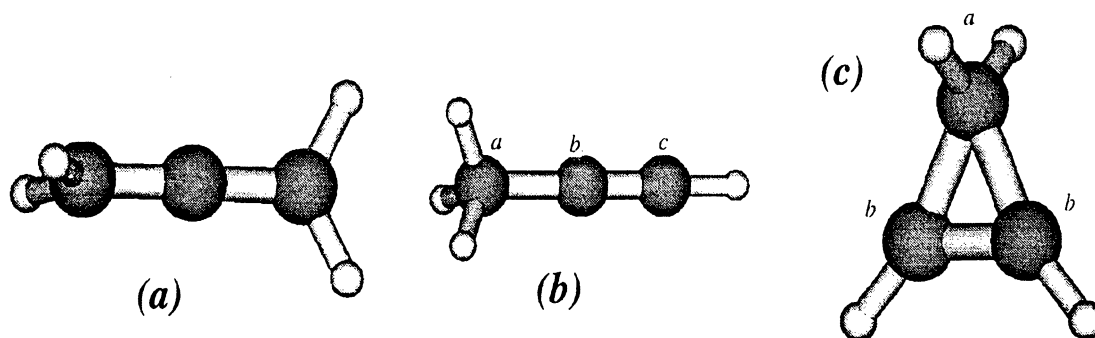


Figura 3.1: Figura que mostra a estrutura dos isômeros do C_3H_4 : (a) aleno (simetria D_{2d}), (b) propino (simetria C_{3v}), e (c) ciclopropeno (simetria C_{2v}). As esferas maiores são átomos de carbono e as esferas menores são átomos de hidrogênio.

metria D_{2d} , do propino, que pertence ao grupo de simetria C_{3v} , e do ciclopropeno, que pertence ao grupo de simetria C_{2v} [38]. Elas foram geradas através da geometria experimental, utilizando os pacotes GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) [39], que é um programa para determinar a estrutura eletrônica molecular, e Molden (*Molecular Density*) [40], que é um programa gráfico, o qual processa a estrutura eletrônica (saída do GAMESS) e molecular gerando as estruturas.

Como o estudo de hidrocarbonetos evoluiu muito nos últimos anos, as aplicações para o cálculo de seções de choque para os isômeros de C_3H_4 são diversificadas. Uma aplicação recente é na área de astrofísica, onde foi detectado C_3H_4 em nuvens interestelares, na atmosfera de planetas, como em Titan, uma lua de Saturno, além da emissão de gases em cometas. Como também está presente na nossa atmosfera, é utilizado para aplicação em projetos aeroespaciais, como a reentrada de projéteis [41].

Na área biofísica, o propino é muito estudado. Quando ingerido via inalação, pode ser moderadamente tóxico, podendo causar sintomas de um narcótico [42]. E na indústria, é utilizado como plasma frio, para processos de deposição em materiais [43, 44].

Estudos envolvendo espalhamento de elétrons por C_3H_4 são recentes. C. Szymkowski e S. Kwitnewski [20] mediram a seção de choque total para o aleno e o propino. Para o aleno eles encontraram duas ressonâncias de forma, uma em 2,3 eV, que segundo eles, é devido ao aprisionamento temporário do elétron pelo alvo, e outra estrutura em 9,5-10 eV, que é decorrente da contribuição das componentes inelásticas. Para o propino, eles encontraram duas ressonâncias, uma em 3,4 eV, e de acordo com o artigo, é devida a acomodação temporária do elétron incidente no orbital π^* , que decai via canal dissociativo. O outro pico, em 8,5 eV é devido ao estado de excitação eletrônica. Eles também mostraram a existência do efeito isômero, e que para energias intermediárias, a seção de choque é independente do arranjo geométrico dos átomos, e que a medida que a energia aumenta, as seções de choque coincidem.

Nakano *et al.* [21] mediram a seção de choque diferencial para o aleno e o propino, para energias de 1,5 a 100 eV e ângulos de espalhamento de 15° a 130° . Eles encontraram uma ressonância em 5 eV para o aleno, que é devido a ondas do tipo d , e na mesma energia para o propino, que é devido a ondas do tipo p . Comprovaram a existência do efeito isômero, que para baixos ângulos e baixas energias, as curvas são distinguíveis, e para energias acima de 30 eV, as curvas são idênticas.

C. Makochekanwa *et al.* [45] mediram a seção de choque total para o espalhamento de elétrons e pósitrons, para energias de 0,8 a 600 eV. Também mediram a seção de choque elástica, e verificaram a existência do efeito isômero. Na seção de choque total, encontraram ressonâncias em 3,6 e 8,0 eV para o propino e 2,5 e 11 eV para o aleno. Sendo que os picos em 8,0 eV para o propino e 11 eV para o aleno, segundo eles, ocorrem devido a uma combinação de várias ondas parciais. Na seção de choque elástica, encontram picos em 2,5 eV para o aleno e 4 eV para o propino, que segundo eles são devido a excitações vibracionais, e em 10 eV para o aleno e 8-10 eV para o propino, devido a canais inelásticos.

Nesse capítulo apresentamos os resultados de cálculos das seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial para o aleno, propino e cicloprope-
no, sendo que os procedimentos computacionais que são descritos na seção (3.1) foram

os mesmos para os três isômeros. Na outra seção mostramos os resultados para cada isômero. Na última parte do capítulo mostramos uma comparação da seção de choque para os isômeros de C_3H_4 , aleno e propino com os resultados experimentais citados acima. Discutimos também o efeito isômero incluindo o isômero ciclopropeno.

3.1 Procedimentos Computacionais

Utilizando o método multicanal de Schwinger (SMC) com pseudopotenciais [17], calculamos as seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial elástica para os três isômeros de C_3H_4 . Para o cálculo foi utilizada a aproximação de núcleos fixos e a aproximação estático-troca. Para os três isômeros utilizamos a geometria experimental, que será descrita na seção de resultados [46]. A molécula possui 16 elétrons de valência.

Tabela 3.1: Gaussianas cartesianas para o Hidrogênio.

<i>função</i>	<i>expoente</i>	<i>coeficiente</i>
3s	13,3615	0,130844
	2,0133	0,921539
	0,4538	1,0
	0,1233	1,0
1p	0,7500	1,0

O conjunto de base de funções gaussianas utilizadas foram a $6s5p2d$ para o carbono, como mostra a tabela 3.2, e $3s$ para o hidrogênio, como mostra a tabela 3.1. O expoente das tabelas corresponde ao α da equação 2.70, e as duas primeiras gaussianas para a função $3s$ do hidrogênio são contraídas [47]. Esse conjunto de funções gaussianas que formam as bases foram geradas de acordo com a referência [48]. Com essas bases foram gerados 97 orbitais virtuais e 8 orbitais ocupados. Acrescentando a função $1p$ na base utilizada para o hidrogênio foram gerados 109 orbitais virtuais e 8 orbitais ocupados. Foram excluídos nos cálculos os orbitais com combinação de funções do tipo d , representados por $(x^2 + y^2 + z^2)e^{-\alpha r^2}$, que geram dependência linear com as funções do tipo s , podendo gerar picos espúrios na seção de choque.

Para determinar o número de orbitais, a função $6s$ contribui com 6 funções (o s corresponde a 1 função), a função $5p$ contribui com 15 funções (o p corresponde a 3 funções) e a função $2d$ contribui com 12 funções (o d corresponde a 6 funções). Somando temos 33 funções, como são 3 átomos de carbono, temos 99 funções. Para o hidrogênio a função $3s$ contribui com 3 funções, e como temos 4 átomos de hidrogênio,

Tabela 3.2: Gaussianas cartesianas para o Carbono.

<i>função</i>	<i>expoente</i>	<i>coeficiente</i>
6s	12.49408	1,0
	2.470291	1,0
	0,614027	1,0
	0,184029	1,0
	0,036799	1,0
	0,013682	1,0
5p	5,228869	1,0
	1,592058	1,0
	0,568612	1,0
	0,210326	1,0
	0,072250	1,0
2d	0,603592	1,0
	0,156753	1,0

temos 12 funções. Somando as funções das gaussianas para o carbono e o hidrogênio temos 111 orbitais, como excluimos 6 funções do tipo d , temos os 105 orbitais.

O aleno pertence ao grupo de simetria D_{2d} , mas o HF (código Hartree-Fock) e o SMC utilizam um grupo de simetria menor, o C_{2v} . O propino pertence ao grupo de simetria C_{3v} , mas o HF e o SMC utilizam um grupo menor, e os cálculos foram feitos utilizando o grupo de simetria C_s .

A função de onda que descreve o estado fundamental do alvo pertence a simetria 1A_1 (onde o índice superior 1 corresponde ao $2S + 1$, com $S=0$), e para o aleno, A_1 é a representação irredutível do grupo D_{2d} e para o propino é a representação irredutível para o grupo C_{3v} . Sendo que o estado fundamental foi descrito por um único determinante de Slater.

Os valores para o momento de dipolo calculado para os isômeros concordaram com os valores experimentais. Para o aleno o valor encontrado foi 0,0D, sendo que o valor experimental é 0,200D [21]. Para o propino encontramos 0,807D, e o valor experimental é 0,784D. Para o ciclopropeno o valor encontrado foi 0,450D e o valor experimental é 0,509D [46].

Foi calculada a energia total para cada isômero. Para o aleno foi encontrado -18,8947 Hartree (1Hartree = 27,21 eV), para o propino foi encontrado -18,8989 Hartree, e para o ciclopropeno foi encontrado -18,8381 Hartree. O propino possui a menor energia, com isso é o mais estável, e o ciclopropeno possui a maior energia, sendo o isômero menos estável, concordando com os resultados experimentais [37].

Como os valores do momento de dipolo dos três isômeros são pequenos não

são incluídos nos cálculos correções devido ao potencial de longo alcance. No SMC, para as integrais que incluem o termo VGV , as equações 2.65 e 2.66, utilizamos para as variáveis θ e ϕ quadratura (14×14), e para os pontos em k , utilizamos uma rede de 28 pontos.

3.2 Resultados

3.2.1 Aleno

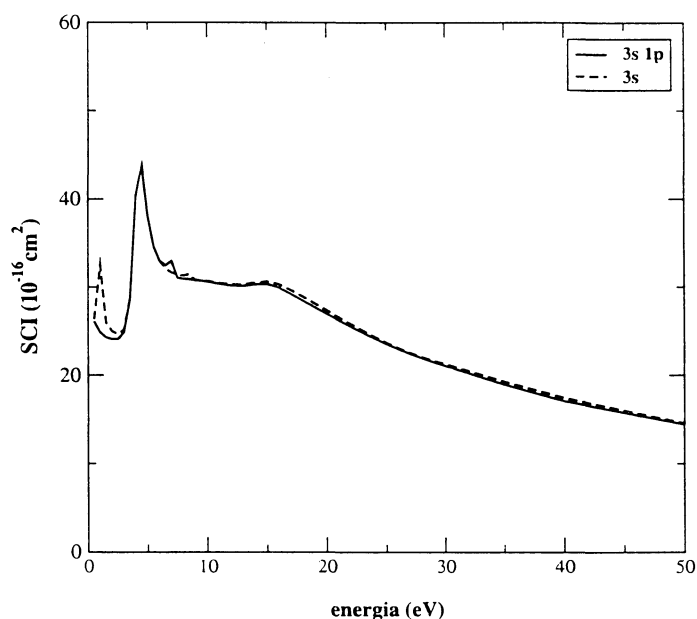


Figura 3.2: Comparação entre as curvas da seção de choque integral (SCI) para a base $3s1p$ (linha cheia) e para a base $3s$ (linha tracejada) utilizada no hidrogênio, para o isômero aleno.

As geometrias experimentais que foram utilizadas para o aleno, que pertence ao grupo de simetria D_{2d} , são $R(C - C) = 1,3084 \text{ \AA}$, $\langle(HCH) = 118,2^\circ$, e $R(C - H) = 1,087 \text{ \AA}$, onde R é a distância da ligação e \langle é o ângulo entre os átomos; C corresponde ao átomo de carbono e H ao átomo de hidrogênio. O aleno possui uma dupla ligação $C = C$, sendo uma ligação σ e outra ligação π .

Os cálculos foram feitos utilizando o grupo C_{2v} , mas os resultados serão mostrados no grupo D_{2d} [38]. Para a base com a função p no hidrogênio, os 117 orbitais são distribuídos em, 55 funções de base na simetria $A_1 + B_1$ sendo 4 ocupados, 54 na simetria E sendo 4 ocupados, e 8 funções na simetria $A_2 + B_2$.

Para a base sem a função p no hidrogênio, os 105 orbitais são distribuídos em,

51 funções de base na simetria $A_1 + B_1$ sendo 4 ocupados, 48 na simetria E sendo 4 ocupados, e 6 funções na simetria $A_2 + B_2$.

Na figura 3.2 mostramos uma comparação da seção de choque integral elástica calculada para o aleno, com duas bases diferentes, com e sem a função p na base para o hidrogênio. Verificamos que a seção de choque é igual para as duas, tendo um pico espúrio na curva para a maior base em 7 eV, e um pico na curva para a menor base em 1 eV. Para esses picos espúrios foi feita a soma de autofases, que é equivalente ao deslocamento de fase (equação 2.13), onde se o pico sofrer uma variação de π em relação à energia de impacto é uma região de ressonância. Se esse pico não variar em π , é espúrio devido a instabilidade numérica. Uma outra maneira é verificar qual configuração gera esse pico, e retirá-lo. Se o pico sair é espúrio, se houver uma mudança na forma da curva, não é espúrio. Como as duas curvas não apresentam diferença para as duas bases, optamos por mostrar os resultados com a base maior.

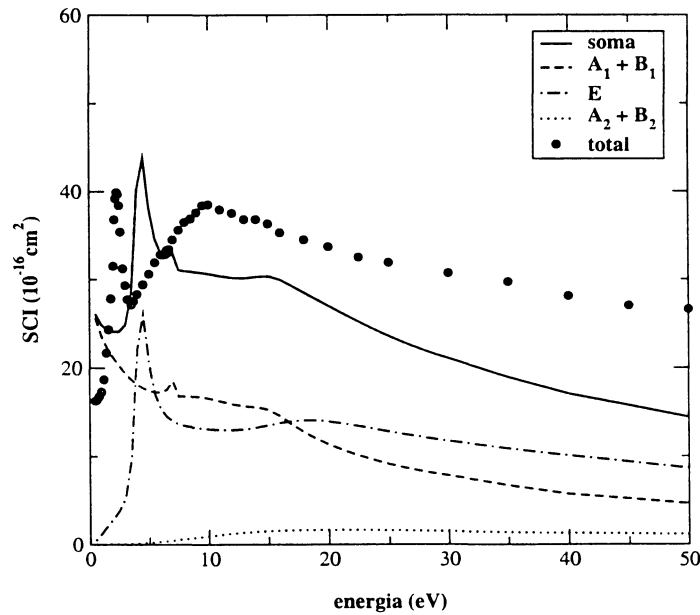


Figura 3.3: Seção de choque integral (SCI) e decomposição por simetria para o aleno. A linha cheia corresponde a seção de choque integral, a linha tracejada corresponde a simetria $A_1 + B_1$, a linha traço-ponto corresponde a simetria E , e a linha pontilhada corresponde a simetria $A_2 + B_2$. Os círculos são os dados experimentais da seção de choque total medida por Szmytkowski e Kwitnewski [20].

Na figura 3.3 mostramos a seção de choque integral, com a decomposição por simetria para o aleno. A curva da seção de choque integral apresenta uma ressonância de forma em 5 eV, que é decorrente da simetria E , que é degenerada. Apresenta

também uma estrutura em torno de 15 eV, relacionada à simetria $A_1 + B_1$, essa simetria também apresenta um pico espúrio, devido a instabilidade numérica em 7 eV. Nessa figura também é mostrada a seção de choque total, medida por Szmytkowski e Kwitnewski [20]. As duas curvas apresentam concordância qualitativa, e a diferença no deslocamento do pico de ressonância é porque nos cálculos não foram incluídos os efeitos de polarização. Para altas energias, a seção de choque pode aumentar se forem incluídos os canais inelásticos. Mas conseguimos mostrar a existência da ressonância de forma, mesmo que o pico não esteja no mesmo valor de energia.

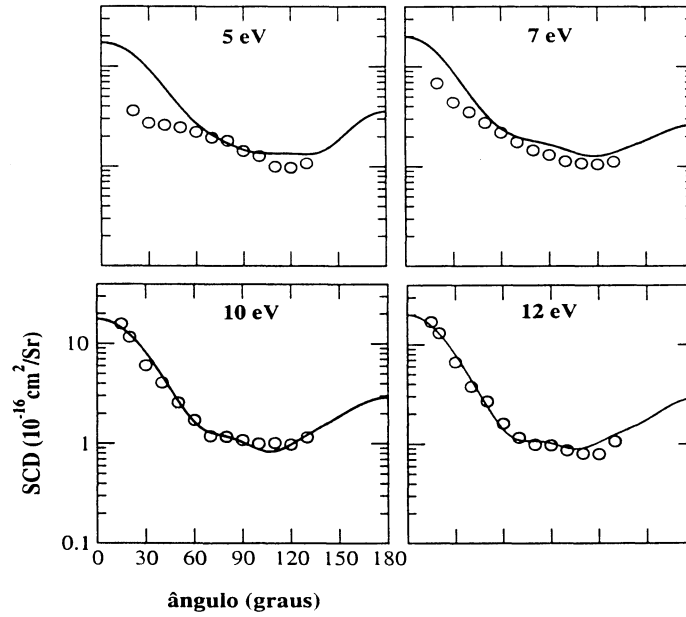


Figura 3.4: Seção de choque diferencial (SCD) para o aleno para energias de 5, 7, 10, e 12 eV. A linha cheia são nossos cálculos, e os círculos são os dados experimentais de Nakano *et al.* [21].

Nas figuras 3.4 e 3.5 temos a seção de choque diferencial para 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25, e 30 eV, comparados com os dados experimentais de Nakano *et al.* [21]. Nossos cálculos concordam razoavelmente bem com os valores experimentais. A 5 e 7 eV eles não concordam muito pois não levamos em conta o efeito de polarização do alvo. Entre 10 e 20 eV os resultados apresentam uma boa concordância.

Para altas energias vemos que a curva da seção de choque diferencial experimental está abaixo da calculada, para ângulos acima de 50°. Isso ocorre pois em nossos cálculos não estão incluídos os canais inelásticos. Em resultados recentes, foi mostrado que o uso de potenciais modelos pode diminuir essa diferença [49]. Eles utilizam para isso potenciais complexos, que permitem que o fluxo espalhado vá para outros canais no cálculo da seção de choque elástica, diminuindo a intensidade da seção de choque

diferencial.

À medida que a energia aumenta, vemos um comportamento oscilatório na seção de choque diferencial. A partir de 15 eV, essas oscilações são facilmente observadas. Elas apresentam dois mínimos, em torno de 60° e 120° , que são ondas tipo d , decorrentes do valor do momento angular $l = 2$. Isso ocorre, pois a amplitude de espalhamento pode ser expandida em ondas parciais, equação 2.10, e essas ondas parciais dependem dos polinômios de Legendre, que dependem do momento angular l .

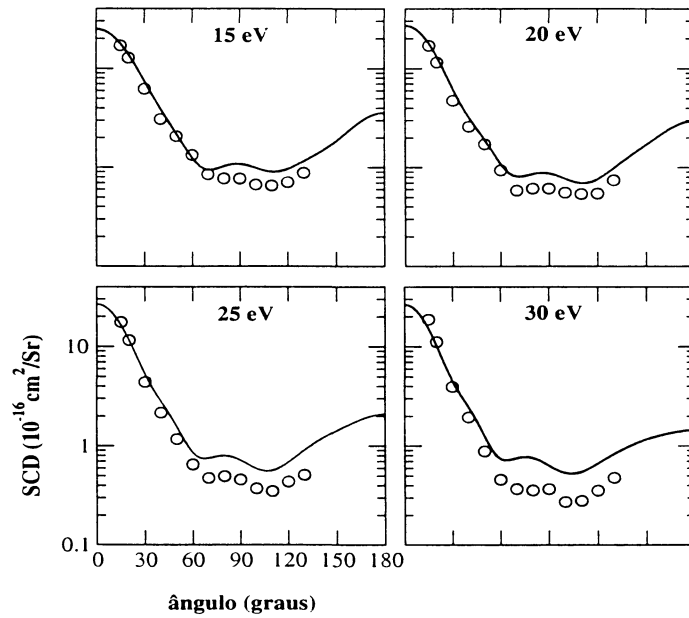


Figura 3.5: Seção de choque diferencial (SCD) para o alumínio para energias de 15, 20, 25, e 30 eV. A linha cheia são nossos cálculos, e os círculos são os dados experimentais de Nakano *et al.* [21].

3.2.2 Propino

As geometrias experimentais que foram utilizadas para o propino, que pertence ao grupo de simetria C_{3v} , são $R(C_a - C_b) = 1,206 \text{ \AA}$, $R(C_b - C_c) = 1,459 \text{ \AA}$, $\langle HCH \rangle = 110,2^\circ$, $R(C_a - H) = 1,056 \text{ \AA}$, e $R(C_c - H) = 1,105 \text{ \AA}$. O propino possui uma tripla ligação $C \equiv C$, sendo uma ligação σ e duas ligações π .

Os cálculos foram feitos utilizando a simetria C_s , mas os resultados serão mostrados no grupo C_{3v} . Para a base com a função p no hidrogênio, os 117 orbitais são distribuídos em, 49 funções de base na simetria A_1 sendo 4 ocupados, 66 na simetria E (duplamente degenerada) sendo 4 ocupados, e 2 funções na simetria A_2 .

Para a base sem a função p no hidrogênio, os 105 orbitais são distribuídos em,

45 funções de base na simetria A_1 sendo 4 ocupados, e 61 funções na simetria E sendo 4 ocupados.

Na figura 3.6 mostramos uma comparação entre as seções de choque integrais obtidas para o propino com a base maior e com a menor. Vemos que as duas curvas são idênticas, porém a curva com a base maior possui um pico espúrio em 15 eV. Como os resultados possuem uma melhor descrição com a base maior, eles serão apresentados nessa base, como foi para o aleno.

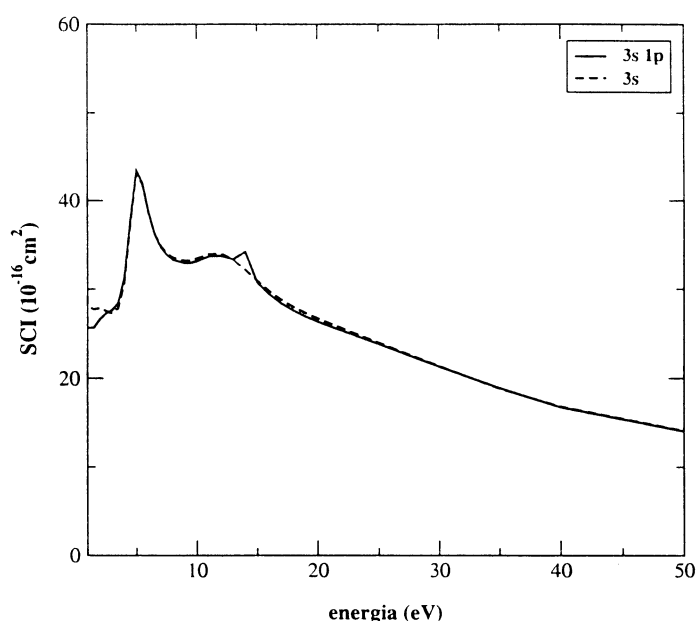


Figura 3.6: Comparação entre as curvas da seção de choque integral (SCI) para a base $3s1p$ (linha cheia) e para a base $3s$ (linha tracejada) utilizada no hidrogênio, para o isômero propino.

Na figura 3.7 mostramos a seção de choque integral com a decomposição por simetria de acordo com o grupo C_{3v} . Na seção de choque integral temos uma ressonância em 5 eV, que é decorrente da representação E na simetria C_{3v} . Encontramos uma estrutura também em 11 eV decorrente da simetria A_1 . A representação A_1 possui um pico espúrio em 12 eV. Comparamos com a seção de choque total medida por Szymkowski e Kwitnewski [20], e de acordo com eles, a ressonância em 5 eV é devido ao aprisionamento do elétron no orbital π^* . As curvas mostram concordância qualitativa, e conseguimos mostrar a existência das duas ressonâncias que os experimentais mediram.

Nas figuras 3.8 e 3.9 são mostradas as curvas da seção de choque diferencial para as mesmas energias da seção anterior, e elas apresentam o mesmo comportamento descrito para as seções de choque diferenciais do aleno. Em 12 eV, apesar da curva

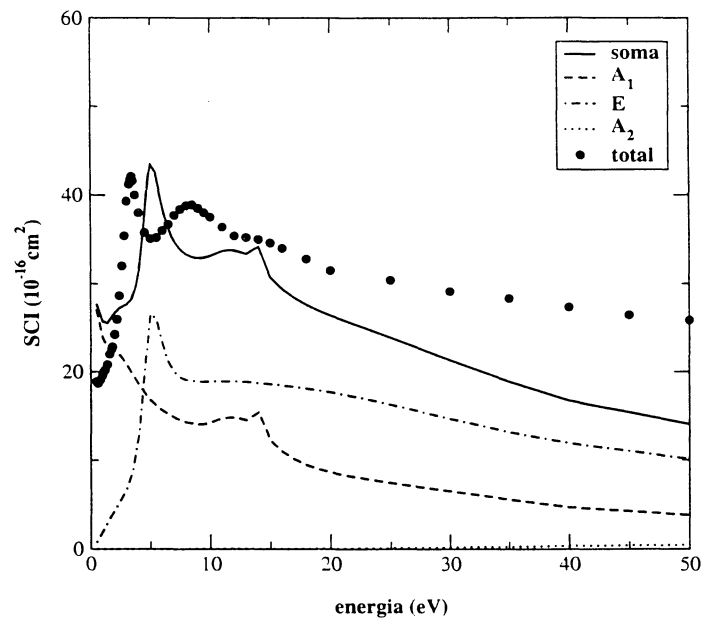


Figura 3.7: Seção de choque integral (SCI) com a decomposição por simetria para o propino. A linha cheia corresponde a seção de choque integral, a linha tracejada corresponde a simetria A_1 , a linha traço-ponto corresponde a simetria E, e a linha pontilhada corresponde a simetria A_2 . Os círculos correspondem a seção de choque total medida por Szymtkowski e Kwitnewski [20].

apresentar a mesma estrutura dos dados experimentais, ela ficou um pouco acima dos dados experimentais provavelmente devido ao pico espúrio, que pode ser melhor verificado na figura 3.7, devido a simetria A_1 .

Nas seções de choque diferenciais para o propino, para baixas energias as cur-

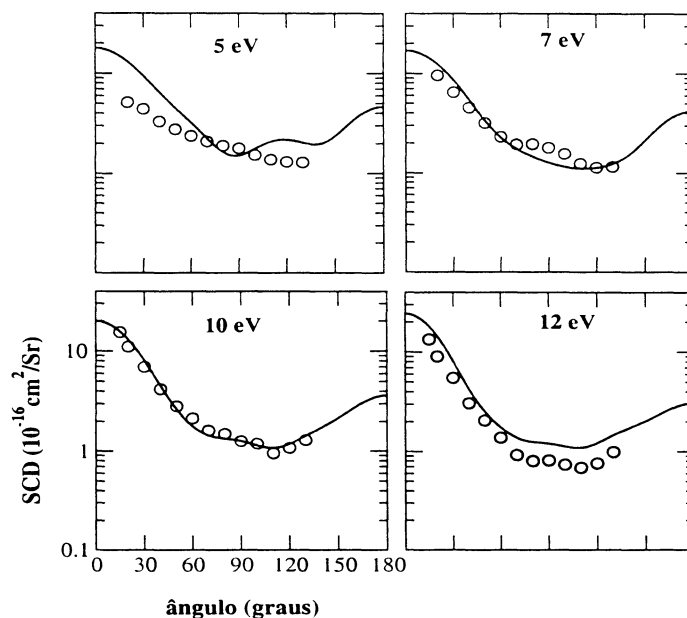


Figura 3.8: Seção de choque diferencial (SCD) para o propino para energias de 5, 7, 10, e 12 eV. A linha cheia são nossos cálculos, e os círculos são os dados experimentais de Nakano *et al.* [21].

vas tiverem uma predominância de ondas tipo p ($l = 1$). Em 5 eV, temos um mínimo predominante em 90° . A medida que a energia aumenta, vemos que as ondas do tipo d começam a aparecer, com dois mínimos em torno de 60° e 120° .

3.2.3 Ciclopropeno

As geometrias experimentais que foram utilizadas para o ciclopropeno, que pertence ao grupo de simetria C_{2v} , são $R(C_a - C_b) = 1,519 \text{ \AA}$, $R(C_b - C_b) = 1,304 \text{ \AA}$, $\langle(HC_aH) = 118^\circ$, $R(C_a - H) = 1,112 \text{ \AA}$, e $R(C_b - H) = 1,077 \text{ \AA}$, e $\langle(C_bC_bH) = 133^\circ$. Esta molécula possui uma dupla ligação entre os carbonos $C_b = C_b$, e duas ligações simples.

Para a base com a função p no hidrogênio, os 117 orbitais são distribuídos em, 51 funções de base na simetria A_1 sendo 4 ocupados, 37 na simetria B_1 sendo 4 ocupados, 22 na simetria B_2 sendo 2 ocupados, e 13 funções na simetria A_2 .

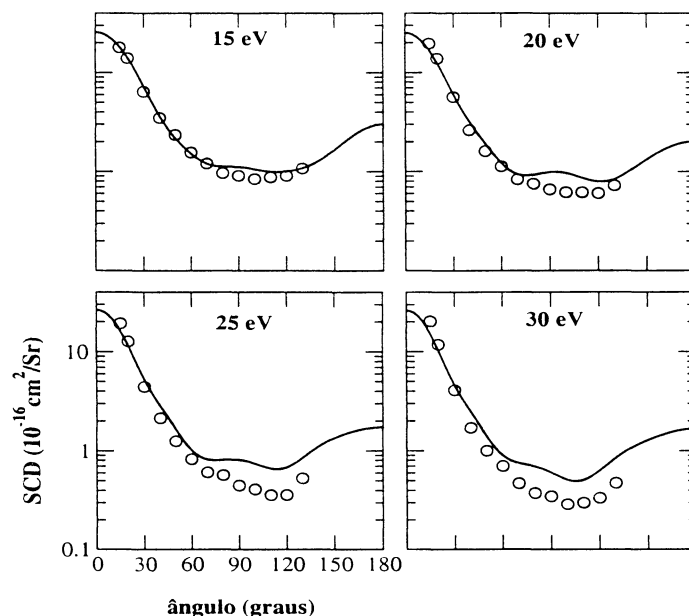


Figura 3.9: Seção de choque diferencial (SCD) para o propino para energias de 15, 20, 25, e 30 eV. A linha cheia são nossos cálculos, e os círculos são os dados experimentais de Nakano *et al.* [21].

Para a base sem a função p no hidrogênio, os 105 orbitais são distribuídos em, 47 funções de base na simetria A_1 sendo 4 ocupados, 34 na simetria B_1 sendo 4 ocupados, 19 na simetria B_2 sendo 2 ocupados, e 11 funções na simetria A_2 .

Na figura 3.10 mostramos as curvas da seção de choque integral para o ciclopropeno, comparando as curvas feitas com a base maior e com a base menor. Vemos que as curvas apresentam um comportamento parecido, mas a curva calculada com a base maior se encontra um pouco acima da outra curva. Mas como estamos utilizando a base maior para os outros dois isômeros, os resultados serão apresentados com a base maior.

Na figura 3.11 mostramos a seção de choque integral e a decomposição por simetria no grupo C_{2v} para o ciclopropeno. Vemos que a curva da seção de choque apresenta duas ressonâncias, uma em 4 eV que é decorrente da representação A_2 , e uma em 7 eV que é decorrente da representação B_2 . A representação A_1 apresenta um pico espúrio em 9 eV, devido a instabilidade numérica. Para esse isômero as duas ressonâncias foram abaixo de 10 eV, enquanto para os outros dois, apenas uma ressonância foi achada abaixo de 10 eV. Para esse isômero não há dados experimentais para comparação.

Nas figuras 3.12 e 3.13 mostramos a seção de choque diferencial (SCD) para

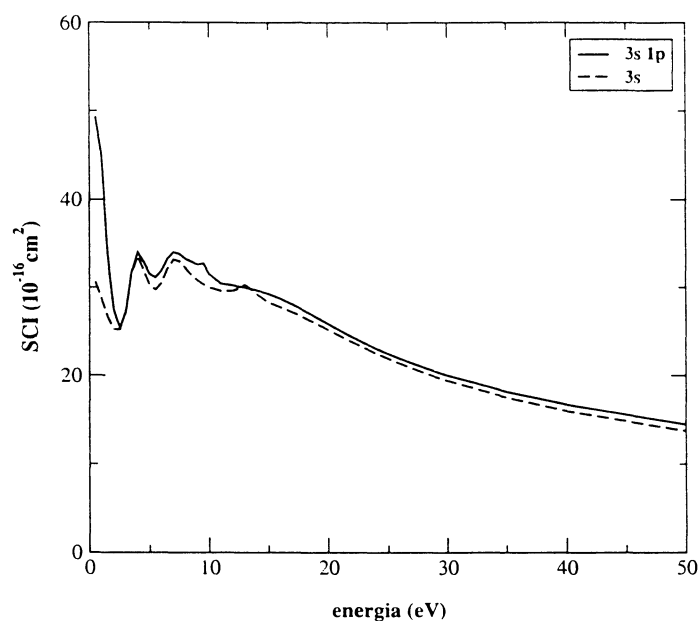


Figura 3.10: Comparação entre as curvas da seção de choque integral (SCI) para a base $3s1p$ (linha cheia) e para a base $3s$ (linha tracejada) utilizada no hidrogênio, para o isômero ciclopropeno.

energias de 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25, e 30 eV. Vemos que para baixas energias, as curvas apresentam um mínimo em torno de 90° . Isso demonstra uma predominância de ondas do tipo p . A medida que a energia aumenta, vemos dois mínimos aparecerem discretamente, sendo ondas do tipo d .

3.2.4 Efeito isômero

Para discutirmos o efeito isômero no C_3H_4 , mostramos uma comparação das seções de choque integral e de transferência de momento, e uma comparação da seção de choque diferencial para os três isômeros.

Na figura 3.14 temos uma comparação da seção de choque integral e da seção de choque de transferência de momento para os três isômeros. Podemos verificar que tanto para as curvas da seção de choque integral quanto para as de seção de choque de transferência de momento, a partir de 15 eV as curvas vão se tornando praticamente idênticas, e entre 20 e 40 eV elas se tornam muito semelhantes. Até 15 eV, as moléculas podem ser diferenciadas por sua seção de choque, e para energias mais altas as curvas começam a se tornar idênticas. Esse é o efeito isômero, que foi averiguado nas medidas experimentais por Szmytkowski e Kwitnewski [20] e por Makochekanwa *et al.* [45].

Na figura 3.15 temos a comparação das seções de choque diferenciais dos três

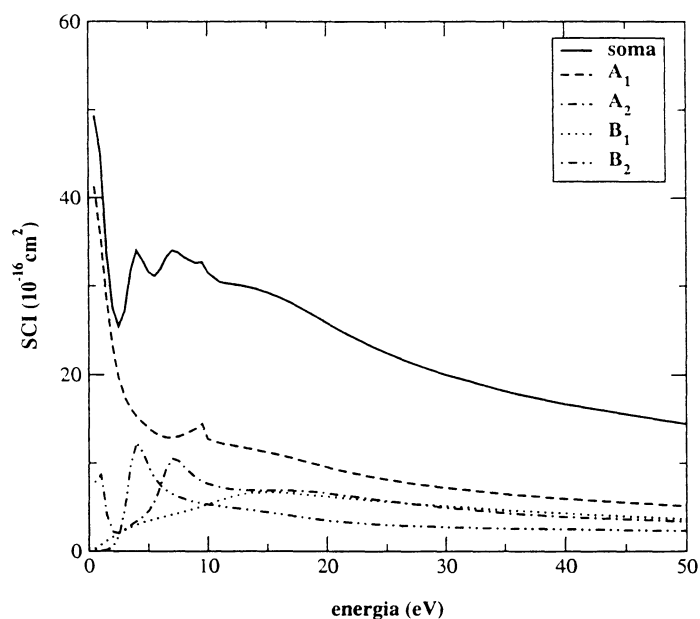


Figura 3.11: Seção de choque integral (SCI) com decomposição por simetria para o ciclopropeno. A linha cheia corresponde a seção de choque integral, a linha tracejada corresponde a simetria A_1 , a linha traço-ponto corresponde a simetria A_2 , a linha traço-dois pontos corresponde a simetria B_2 , e a linha pontilhada corresponde a simetria B_1 .

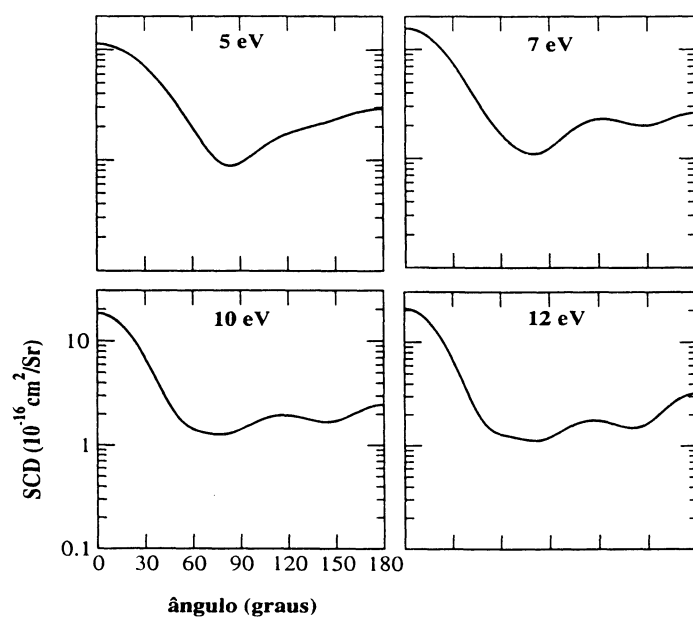


Figura 3.12: Seção de choque diferencial (SCD) para o ciclopropeno para energias de 5, 7, 10, e 12 eV. A linha cheia são nossos cálculos.

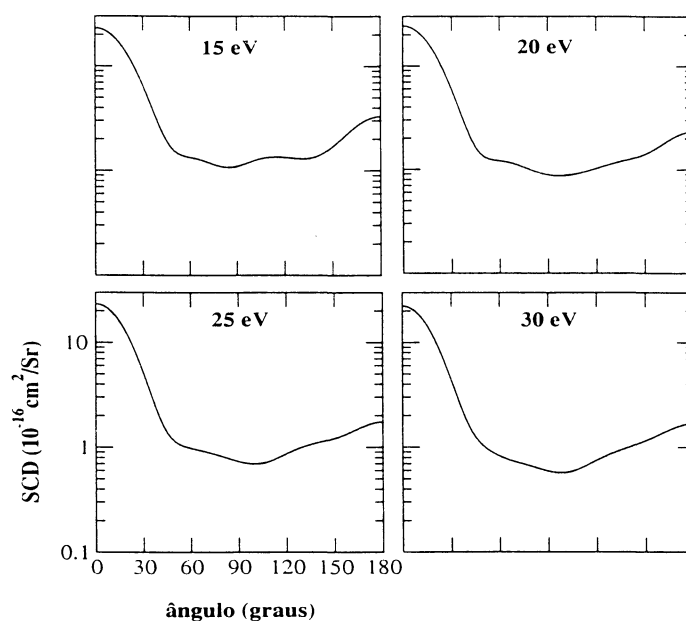


Figura 3.13: Seção de choque diferencial (SCD) para o ciclopropeno para energias de 15, 20, 25, e 30 eV. A linha cheia são nossos cálculos.

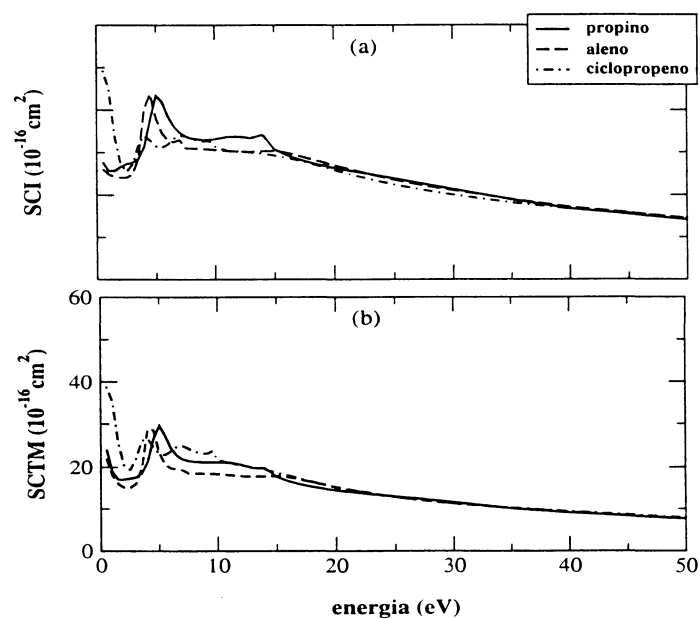


Figura 3.14: Comparação da (a) seção de choque integral (SCI), e (b) seção de choque de transferência de momento (SCTM). A linha cheia corresponde ao propino (grupo de simetria C_{3v}), a linha tracejada corresponde ao aleno (grupo de simetria D_{2d}), e a linha traço-ponto corresponde ao ciclopropeno (grupo de simetria C_{2v}).

isômeros, para as energias de 15, 20, 25 e 30 eV. Vemos que a medida que a energia aumenta, as curvas começam a ficar parecidas. O ciclopropeno é o que mais se diferencia, um fator que possa ajudar a justificar essa diferença seja o fato que os outros dois isômeros são moléculas de cadeia aberta e o ciclopropeno tem cadeia fechada. Um outro fator que pode ser incluído é a diferença entre as geometrias e a diferença dos comprimentos das ligações entre os carbonos. Contudo, o efeito isômero também é verificado nas seções de choque diferenciais, comprovando o que foi averiguado por Nakano *et al.* [21].

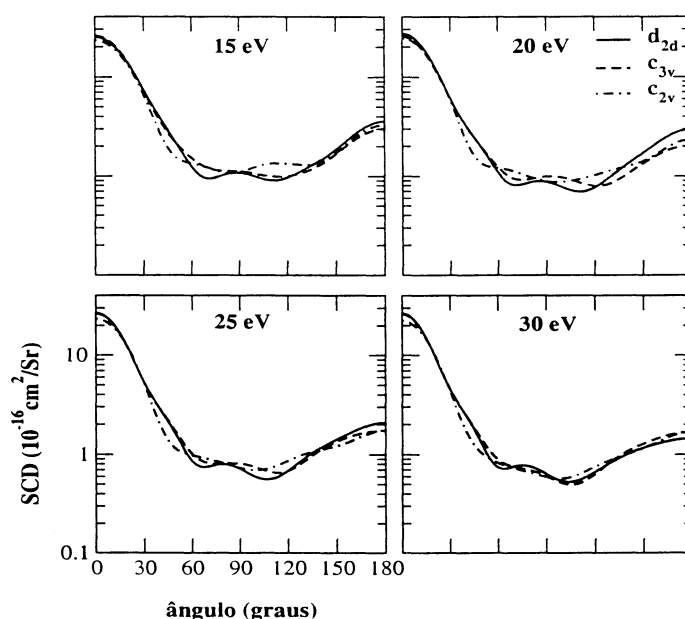


Figura 3.15: Comparação entre a seção de choque diferencial (SCD), onde a linha cheia corresponde ao aleno (grupo de simetria D_{2d}), a linha tracejada corresponde ao propino (grupo de simetria C_{3v}), e a linha traço-ponto corresponde ao ciclopropeno (grupo de simetria C_{2v}) para as energias de 15, 20, 25 e 30 eV.

3.3 Conclusão

Os cálculos para a seção de choque integral elástica para o aleno e o propino obtiveram concordância qualitativa com os resultados experimentais do Szymtkowski e Kwitnewski [20]. É provável que se forem incluídos efeitos de polarização e os canais inelásticos a concordância possa se tornar mais quantitativa. Comparando as seções de choque integrais e diferenciais, para o aleno, propino e ciclopropeno, comprovamos a existência do efeito isômero, sendo que a partir de 20 eV as seções de choque integral

são idênticas.

As diferenças das seções de choque para as energias baixas dos três isômeros pode ser atribuída a diferença na cadeia e na geometria de cada molécula. Para altas energias o elétron não deve sentir como estão dispostos os átomos, e para energias baixas, ele deve sofrer influência da posição de cada átomo. O aleno e o propino possuem seções de choque semelhantes, pois as suas geometrias são parecidas. Os dois isômeros possuem cadeia aberta e linear, enquanto o ciclopropeno possui uma cadeia fechada. Na seção de choque integral, para a energia em que o aleno e o propino possuem apenas um pico de ressonância, o ciclopropeno possui dois picos de ressonância.

As diferenças nas ligações também podem ser uma influência para a seção de choque. O aleno possui apenas uma ligação dupla (uma σ e uma π), enquanto o propino possui uma ligação tripla (uma σ e duas π). Mesmo a ligação π sendo mais fraca que a ligação σ , é mais fácil quebrar uma ligação dupla que uma ligação tripla. Como o propino é mais estável, vemos que é mais fácil ocorrer dissociação na colisão com o aleno do que com o propino [19, 18].

Na seção de choque diferencial, as curvas calculadas apresentaram uma grande concordância com as medidas experimentais, onde conseguimos também comprovar a existência do efeito isômero. Para energias de 15 eV, em ângulos pequenos e ângulos acima de 120° , as curvas coincidem. Para a energia de 30 eV, vemos que as curvas são praticamente idênticas.

Capítulo 4

Isômeros de C_4H_6

A molécula de C_4H_6 possui cinco isômeros com estruturas diferentes [46], mas nesse capítulo mostraremos os cálculos com os três mais estáveis, que são isômeros funcionais. Eles são encontrados na natureza através de duas maneiras: são obtidos a partir do processamento de petróleo e diesel [42], e são encontrados também em nuvens interestelares e na atmosfera terrestre [43].

Na figura 4.1 mostramos as estruturas dos isômeros do C_4H_6 , o trans-1,3-butadieno, 2-butino e o ciclobuteno, que pertencem aos grupos de simetria C_{2h} , D_{3h} e C_{2v} , respectivamente. As estruturas foram geradas através dos pacotes GAMESS [39] e Molden [40].

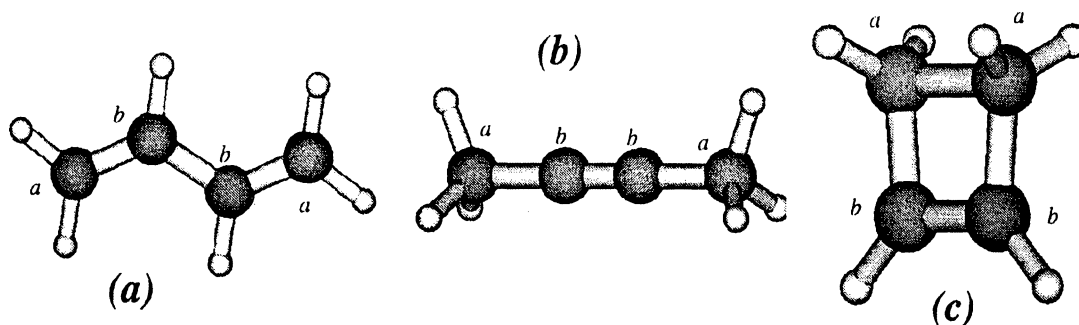


Figura 4.1: Figura que mostra a estrutura dos isômeros de C_4H_6 : (a) trans-1,3-butadieno (simetria C_{2h}), (b) 2-butino (simetria D_{3h}), e (c) ciclobuteno (simetria C_{2v}). As circunferências maiores são átomos de carbono e as menores são átomos de hidrogênio.

Os isômeros de C_4H_6 são muito utilizados na indústria. O trans-1,3-butadieno e o 2-butino são fabricados em grandes volumes para uso em resinas termoplásticas e na fabricação de borracha sintética e de acrílicos [42]. Eles também são utilizados como plasma frio em processos de deposição em materiais [7, 50].

Esses gases são muito estudados na área biológica. Como são obtidos através do petróleo possuem um odor parecido com o da gasolina e são altamente inflamáveis, explosivos e tóxicos para os seres vivos. O 2-butino pode causar asfixia e irritação, se a pessoa for exposta a ele por um longo período. O trans-1,3-butadieno é mais prejudicial para a saúde e uma longa exposição pode causar mutações genéticas e câncer no sistema respiratório [51].

Devido a esses contratempos, na literatura têm-se poucos trabalhos experimentais em estrutura eletrônica e seção de choque sobre essa molécula. O mais recente é do Szmytkowski e Kwitnewski [22], no qual eles mediram a seção de choque total para espalhamento de elétrons para o trans-1,3-butadieno e para o 2-butino. Eles encontraram para o 1,3-butadieno um pico em 3,2 eV e outro em 9,5 eV. O pico de 3,2 eV segundo os autores é devido a presença de um elétron no orbital $2b_g$ (π^*) [52], formando um estado ligado do íon negativo. De acordo com os autores, a ressonância em 9,5 eV, pode ser devido a contribuição das componentes inelásticas. Em trabalhos anteriores, os dois picos encontrados em baixa energia foram associados a ressonâncias de forma das representações A_u e B_g do grupo C_{2h} [53].

Para o 2-butino eles encontraram um pico em 3,6 eV e outro em 8 eV. A estrutura em 3,6 eV é uma ressonância de forma devido a um aprisionamento temporário do elétron ao orbital antiligante π^* da molécula. Eles acreditam que a diferença na forma e na magnitude das duas curvas pode ser devida ao 1,3-butadieno possuir duas ligações duplas e ao 2-butino possuir uma ligação tripla, sendo que essa diferença é a mesma que foi observada para os isômeros de C_3H_4 , por Szmytkowski e Kwitnewski [20] e Makochenawa *et al* [45]. Eles verificaram a existência do efeito isômero para energias acima de 50 eV.

Nesse capítulo apresentamos os resultados dos cálculos das seções de choque integral, de transferência de momento, e diferencial feitos para o 2-butino, trans-1,3-butadieno e ciclobuteno. Na primeira seção mostramos os procedimentos computacionais, e na seção seguinte descrevemos os resultados, comparando a seção de choque integral calculada para cada isômero. Comparamos nossos resultados com os resultados experimentais, e através da inclusão de um terceiro isômero, o ciclobuteno, discutimos o efeito isômero.

4.1 Procedimentos Computacionais

Foram calculadas para os isômeros do C_4H_6 as seções de choque elástica integral, de transferência de momento e diferencial, usando o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais [17]. Nos cálculos utilizamos a aproximação de núcleos-fixos e a aproximação estático-troca. Os cálculos foram realizados até 100 eV para uma análise melhor dos resultados e para a verificação do efeito isômero.

Para os três isômeros utilizamos a geometria experimental, que será descrita na próxima seção [46]. A molécula possui 22 elétrons de valência. O conjunto de base de funções gaussianas utilizados para o carbono foi o $6s5p2d$, que se encontra na tabela 3.1, e para o hidrogênio foi o $3s$, que se encontra na tabela 3.2, sem a utilização da função p . Com essas bases foram gerados 142 orbitais moleculares, sendo 131 orbitais virtuais, e 11 ocupados.

Assim como no caso dos isômeros de C_3H_4 , nos cálculos foram excluídos os orbitais com combinação de funções do tipo d . Para os cálculos do 2-butino e do ciclobuteno foi utilizado o grupo C_{2v} e para o trans-1,3-butadieno foi utilizado o grupo C_s .

O momento de dipolo calculado para o 2-butino foi 0 e para o trans-1,3-butadieno foi 0, sendo que não temos o valor experimental para comparar. Para o ciclobuteno foi 0,130D, e o valor experimental é de 0,132D [46]. A energia total calculada foi, para o 2-butino -25,6050 Hartree, para o 1,3-butadieno -25,6127 Hartree, e para o ciclobuteno -25,5876 Hartree. Apesar das energias serem parecidas, a menor energia é do 1,3-butadieno, sendo o isômero mais estável, e a maior energia é do ciclobuteno, que é o isômero menos estável, concordando com o que foi medido experimentalmente [46].

Como os isômeros dessa molécula possuem momento de dipolo pequeno, não foram incluídos nos cálculos a correção devido ao potencial de longo alcance. Para a rede de pontos em k utilizamos 40 pontos. Para os cálculos do elemento de matriz da parte principal (real), que corresponde ao *off-shell* do termo VGV (equação 2.66), utilizamos uma quadratura de 18 pontos para θ e 18 pontos para ϕ .

4.2 Resultados

4.2.1 2-butino

O 2-butino é uma molécula de cadeia aberta, que possui uma ligação tripla $C \equiv C$, sendo uma ligação σ e duas ligações π , e duas ligações simples com o grupo metil (CH_3) [19]. O isômero pertence ao grupo de simetria D_{3h} , e a geometria experimental utilizada foi: $(C_a - C_b) = 1,468 \text{ \AA}$, $(C_b - C_b) = 1,214 \text{ \AA}$, $(C - H) = 1,116 \text{ \AA}$, $\angle(C_b C_a H) = 110,7^\circ$.

Para o 2-butino os 142 orbitais moleculares foram separados em 54 orbitais para a simetria A_1 do grupo C_{2v} , que corresponde às representações $A'_1 + E'$ do grupo D_{3h} [38], sendo 5 orbitais ocupados; 21 orbitais para a simetria B_1 , que corresponde às representações $A'_2 + E'$, sendo 2 orbitais ocupados; 54 orbitais para a simetria B_2 , que corresponde às representações $A''_2 + E''$, sendo 3 orbitais ocupados; 21 orbitais para a simetria A_2 , que corresponde às representações $A''_1 + E''$, sendo 1 orbital ocupado.

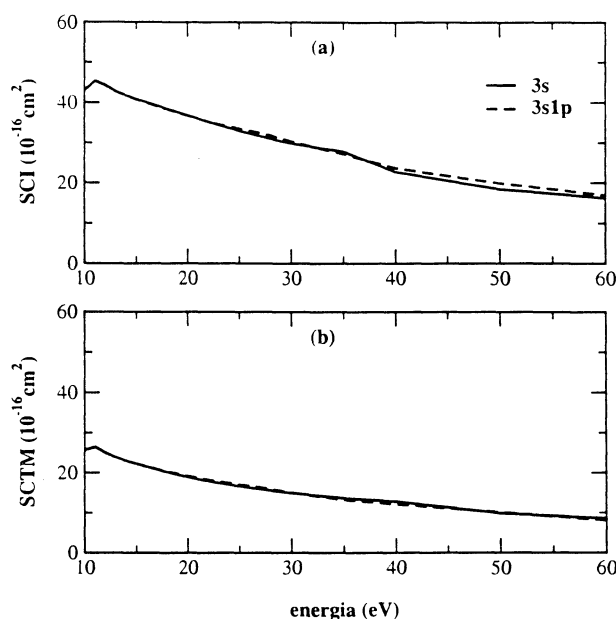


Figura 4.2: Seção de choque integral (a) e seção de choque de transferência de momento (b) para o 2-butino com duas bases diferentes, com a base $3s1p$ no hidrogênio (linha tracejada) e com a base $3s$ no hidrogênio (linha cheia).

Na figura 4.2 apresentamos a seção de choque integral elástica e a de transferência de momento para o 2-butino, comparando as curvas que foram calculadas com bases diferentes: a base maior ($3s1p$) e a base menor ($3s$) para o hidrogênio. Podemos verificar que a curva tracejada é semelhante a curva com linha cheia, sendo que a única diferença é um pico espúrio em 35 eV, que com a base maior some. Escolhemos fazer os cálculos com a base menor, diferente do C_3H_4 , em que foi escolhida a base maior. Essa escolha se deve ao fato do C_4H_6 apresentar um número maior de elétrons de valência, e assim teríamos um número maior de funções gaussianas, que de 150 com a base menor aumenta para 168 com a base maior. Como o número de funções é maior, o tempo computacional aumenta também, e para as moléculas de C_4H_8 e C_4H_{10} , que possuem um número de elétrons de valência maior, o custo computacional seria muito alto.

Na figura 4.3, no gráfico (a) mostramos a seção de choque integral para o 2-butino, com a decomposição por simetria de acordo com o grupo C_{2v} . A curva da seção de choque integral elástica contém dois picos, um em 5 eV e outro em 10 eV, que são ressonâncias de forma. O primeiro pico é proveniente da superposição das simetrias B_2 e A_2 , o que corresponde às duas componentes da representação E'' (duas vezes degenerada) do grupo D_{3h} . O pico em 10 eV é proveniente da simetria B_2 .

No gráfico (b) mostramos uma comparação da seção de choque integral com a seção de choque total medida por Szymtkowski e Kwitnewski [22]. Verificamos que

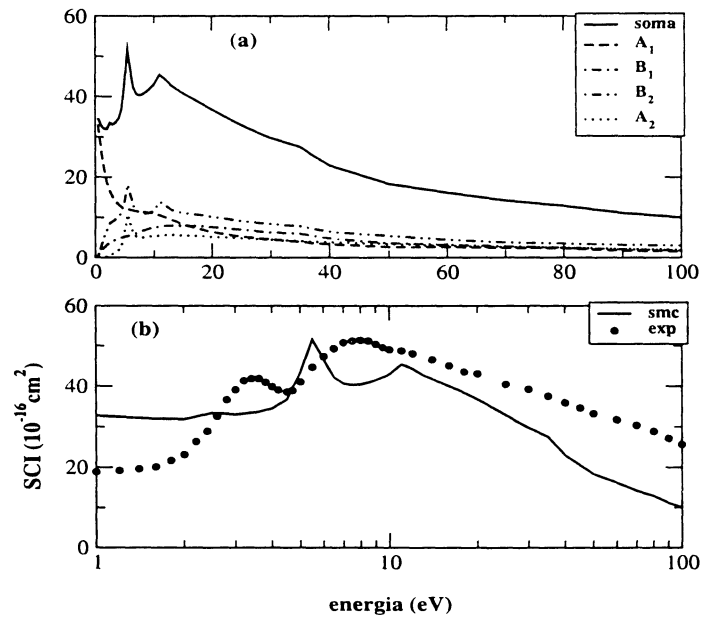


Figura 4.3: Seção de choque integral (SCI) para o 2-butino: (a) com a decomposição por simetria: a linha cheia superior corresponde a soma da seção de choque integral, a linha tracejada corresponde a simetria A_1 , a linha traço-ponto corresponde a simetria B_1 , a linha traço-dois pontos corresponde a simetria B_2 , e a linha pontilhada corresponde a simetria A_2 ; e (b) comparando com o resultado experimental (círculos) da seção de choque total do Szmytkowski e Kwitnewski [22].

o formato das curvas é o mesmo, e que encontramos dois picos de ressonância, em posições diferentes. Como não incluímos as contribuições dos canais inelásticos e de ionização, as curvas apresentam a diferença para altos valores de energia. E para valores menores que 5 eV, temos essa diferença entre as curvas, pois não incluímos efeitos de polarização, que pode mudar a posição das ressonâncias, deslocando-as para energias menores.

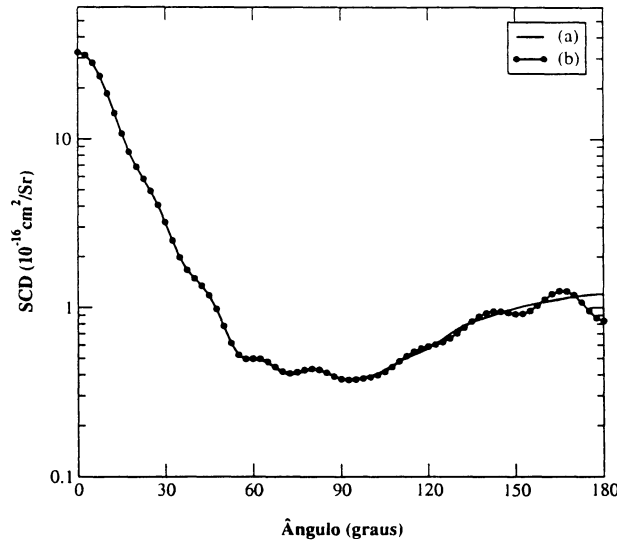


Figura 4.4: Comparação da seção de choque diferencial para o 2-butino para a energia de 60 eV, (a) a linha cheia corresponde a quadratura maior no *on-shell*, (22×22), e (b) a linha com círculos corresponde a quadratura menor no *on-shell*, (14×14).

Como vimos no capítulo anterior, os isômeros de C_3H_4 apresentaram nas curvas da seção de choque diferencial mínimos que dependem do valor do momento angular. As curvas apresentaram um ou dois mínimos. Nos cálculos para a seção de choque diferencial para o 2-butino, para energias acima de 30 eV e para ângulos superiores a 60° , as curvas apresentaram além desses mínimos, um número maior de oscilações, como mostra a curva com círculos na figura 4.4. Essas oscilações ocorrem devido ao acoplamento de valores altos do momento angular. Essa dependência com o momento angular pode ser vista na equação 2.10, que mostra que a amplitude de espalhamento depende dos polinômios de Legendre, que podem ser expandidos de acordo com o valor do momento angular l .

Para tentar diminuir o número de oscilações, para o cálculo da equação 2.65, que é o termo *on-shell* do elemento VGV , aumentamos o número da quadratura em θ e ϕ , utilizando (22×22). Com essa quadratura o número de oscilações na seção de choque diferencial diminuiu. Como vemos na figura 4.4, a linha cheia corresponde a

quadratura maior, para a energia de 60 eV. Essa mudança na quadratura não causou nenhuma variação na seção de choque integral, e para as seções de choque diferenciais que serão mostradas para energias acima de 20 eV, utilizamos essa quadratura maior.

Como veremos adiante, os outros dois isômeros não apresentaram essas oscilações na seção de choque diferencial.

4.2.2 Trans-1,3-butadieno

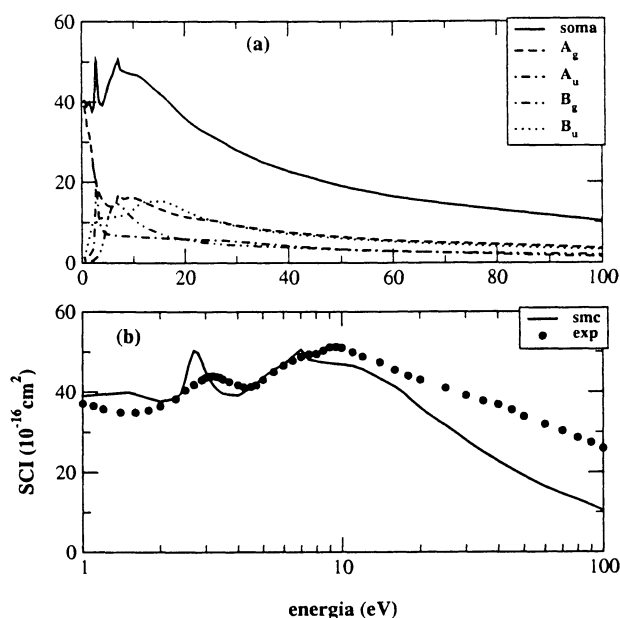


Figura 4.5: Seção de choque integral para o trans-1,3-butadieno: (a) com a decomposição por simetria: a linha cheia corresponde a soma da seção de choque integral, a linha tracejada corresponde a simetria A_g , a linha traço-ponto corresponde a simetria A_u , a linha traço-dois pontos corresponde a simetria B_g , e a linha pontilhada corresponde a simetria B_u ; (b) comparando com a seção de choque total experimental (círculos) do Szmytkowski e Kwitnewski [22].

O trans-1,3-butadieno é uma molécula de cadeia aberta, que possui duas ligações duplas, assim como o aleno. Ela pertence ao grupo de simetria C_{2h} , e a geometria experimental utilizada foi: $(C_a - C_b) = 1,349 \text{ \AA}$, $(C_b - C_c) = 1,467 \text{ \AA}$, $(C - H) = 1,108 \text{ \AA}$, $\angle(C_b - C_a - H) = 120,9^\circ$, $\angle(C - C - C) = 124,4^\circ$.

Os 142 orbitais moleculares foram gerados na simetria C_s , que pode ser separada na simetria C_{2h} [38]. Os orbitais foram distribuídos em 53 funções na representação A_g , com 5 orbitais ocupados; 53 funções na representação B_u , sendo 4 orbitais ocupados; 18 funções na representação A_u , com 1 orbital ocupado; e 18 funções na representação

B_g , com 1 orbital ocupado.

Na figura 4.5 mostramos a seção de choque integral (SCI) para o trans-1,3-butadieno, com a decomposição por simetria, no gráfico (a). A curva da seção de choque integral do trans-1,3-butadieno apresenta dois picos de ressonância de forma, um em 2,5 eV, e outro em 10 eV. Na decomposição por simetria, vemos que a ressonância de forma em 2,5 eV corresponde a representação A_u , e que temos uma estrutura em 7 eV na representação B_g , como foi observado experimentalmente por Szmytkowski e Kwitnewski [22]. A ressonância em 10 eV é decorrente da superposição das ressonâncias das representações A_g e B_u . Os picos em 2,5 eV e 7 eV foram apontados como ressonâncias de forma por Jordan e Burrow [53].

Na figura 4.5 mostramos a seção de choque integral elástica para o trans-1,3-butadieno (b), comparando com a seção de choque total medida por Szmytkowski e Kwitnewski [22]. As diferenças apresentadas entre as duas curvas, para energias abaixo de 5 eV, são devido aos efeitos de polarização que não são levados em conta nos cálculos. As diferenças para altas energias, são devido aos canais inelásticos e de ionização, que também não são incluídos nos cálculos. Mas conseguimos mostrar as duas ressonâncias encontradas pelos experimentais, mesmo não acertando a posição das mesmas.

4.2.3 Ciclobuteno

O ciclobuteno é uma molécula de cadeia fechada e que possui uma ligação dupla. Ela pertence ao grupo de simetria C_{2v} , e a geometria experimental utilizada foi: $(C_a - C_b) = 1,517 \text{ \AA}$, $(C_a - C_a) = 1,566 \text{ \AA}$, $(C_b - C_b) = 1,342 \text{ \AA}$, $(C_b - H) = 1,083 \text{ \AA}$, $(C_a - H) = 1,094 \text{ \AA}$, $\langle(C_a - C_a - H) = 114,5^\circ$, $\langle(C_a - C_b - C_b) = 94,2^\circ$, $\langle(C_a - C_a - C_b) = 85,8^\circ$, $\langle(H - C_a - H) = 109,2^\circ$, $\langle(C_b - C_b - H) = 133,5^\circ$.

Para o ciclobuteno os 142 orbitais foram separados em 54 orbitais para a simetria A_1 , com 5 orbitais ocupados; 21 orbitais para a simetria B_1 , com 2 orbitais ocupados; 54 orbitais para a simetria B_2 , com 3 orbitais ocupados; 21 orbitais para a simetria A_2 , com 1 orbital ocupado.

Na figura 4.6 mostramos a seção de choque integral para o ciclobuteno, onde a curva tracejada corresponde à base maior, e a linha cheia à base menor. Verificamos que as duas curvas são semelhantes, sendo que escolhemos a base menor, pelas mesmas razões discutidas para o 2-butino.

Na figura 4.7 apresentamos a seção de choque integral e a decomposição por simetria para o ciclobuteno. A curva para a seção de choque apresenta dois picos de ressonância, um em 5 eV e outro em 15 eV. O pico em 5 eV é decorrente da representação A_2 , e o pico em 15 eV é uma superposição dos picos das representações A_1 , B_1 e B_2 . Vemos que esse isômero também apresenta duas ressonâncias, como os outros dois isômeros, em regiões de energia semelhantes.

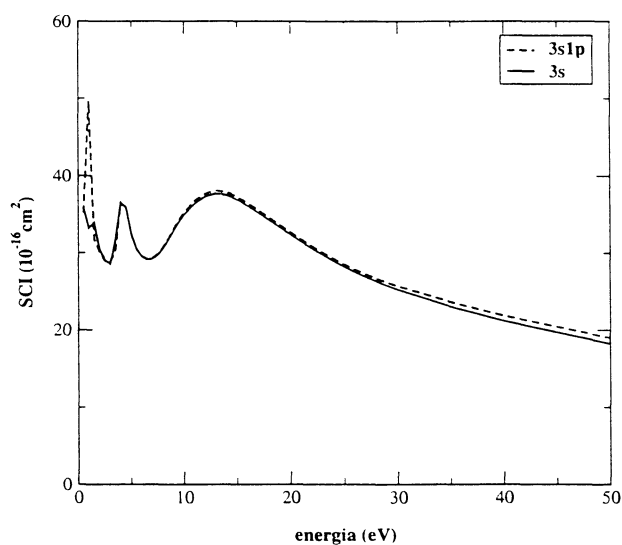


Figura 4.6: Seção de choque integral para o ciclobuteno com duas bases diferentes, com a base $3s1p$ no hidrogênio (linha tracejada) e com a base $3s$ no hidrogênio (linha cheia).

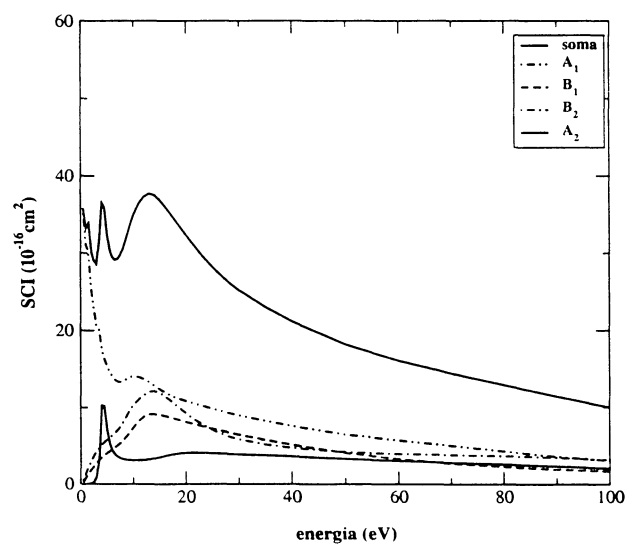


Figura 4.7: Seção de choque integral para o ciclobuteno com a decomposição por simetria; onde a linha cheia superior corresponde a seção de choque integral, a linha traço-dois pontos corresponde a simetria A_1 , a linha tracejada corresponde a simetria A_2 , a linha traço-ponto corresponde a simetria B_1 , e a linha cheia corresponde a simetria B_2 .

4.2.4 Efeito Isômero

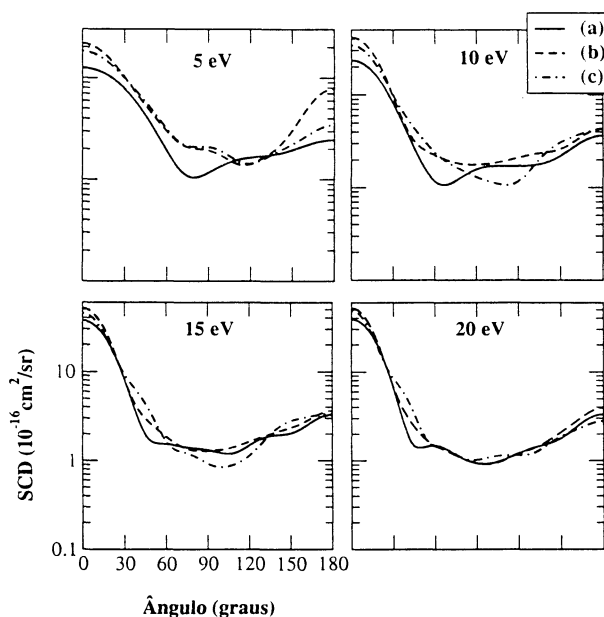


Figura 4.8: Comparação da seção de choque diferencial (SCD), para (a) ciclobuteno, (b) trans-1,3-butadieno, (c) 2-butino, para as energias de 5, 10, 15 e 20 eV.

Para a discussão do efeito isômero, primeiro mostramos a seção de choque diferencial para os três isômeros, para energias de 5, 10, 15 e 20 eV na figura 4.8, e para energias de 30, 40, 50 e 60 eV na figura 4.9. Verificamos que para energias baixas, as seções de choque diferenciais do 2-butino e do trans-1,3-butadieno são semelhantes, apresentando dois mínimos, enquanto que a curva do ciclobuteno apresenta apenas um mínimo. Essa diferença entre os mínimos vai diminuindo à medida que a energia aumenta. Em torno de 20 eV as três curvas passam a ser semelhantes.

À medida que aumentamos a energia, as curvas tendem a ficar mais semelhantes, mas na curva do 2-butino aparecem oscilações, cujo número de mínimos está relacionado com o valor l do momento angular. Notamos que para esse isômero a dependência com valores maiores de l é grande.

Mas mesmo com essas oscilações, vemos a existência do efeito isômero para o C_4H_6 , como foi verificado experimentalmente por Nakano *et al.* [21] para os isômeros da molécula de C_3H_4 . Para baixas energias, as seções de choque são facilmente distinguíveis.

Devido às oscilações nas seções de choque diferenciais para os três isômeros, vemos que eles possuem uma dependência com o momento angular. Para verificar essa dependência da seção de choque dos isômeros com o momento angular, utilizamos o

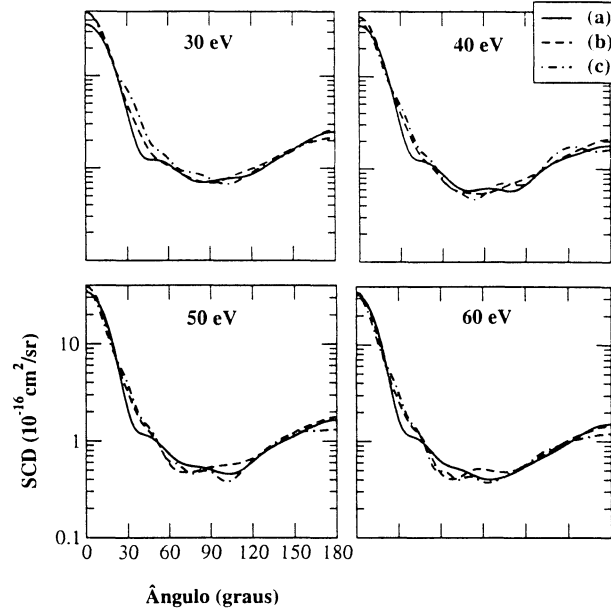


Figura 4.9: Comparação da seção de choque diferencial (SCD), para (a) ciclobuteno, (b) trans-1,3-butadieno, (c) 2-butino, para as energias de 30, 40, 50 e 60 eV.

procedimento usado por da Costa *et al.* [54] e calculamos a razão:

$$f^{(l)} = \frac{\sum_{l'=0}^l \sum_{m=-l'}^{l'} \int d\hat{\mathbf{k}}_i |f^{LAB}(\mathbf{k}_i, l'm')|^2}{\sum_{l'=0}^{10} \sum_{m=-l'}^{l'} \int d\hat{\mathbf{k}}_i |f^{LAB}(\mathbf{k}_i, l'm')|^2}, \quad (4.1)$$

onde o $f^{(l)}$ mostra a taxa de contribuição de ondas parciais, e (l', m') são os números quânticos.

Nós calculamos a contribuição de ondas parciais até $l = 10$, e na figura 4.10 apresentamos $f^{(l)}$ como função da energia até $l = 8$. Essa figura mostra que a curva para o 2-butino demora mais para convergir com o aumento de l . Isso mostra que altas ondas parciais são mais importantes para o 2-butino, o que explica as oscilações nas seções de choque diferenciais.

Na figura 4.11 mostramos uma comparação da seção de choque integral (SCI), no gráfico (a), e da seção de choque de transferência de momento (SCTM), no gráfico (b) para os três isômeros de C_4H_6 . No gráfico da seção de choque integral notamos uma maior semelhança nas curvas do 1,3-butadieno e do 2-butino, e a intensidade da seção de choque integral do ciclobuteno é menor. Essa diferença ocorre pois o ciclobuteno possui a cadeia fechada, enquanto que os outros dois isômeros possuem a cadeia aberta e linear.

Em torno de 10 eV, as curvas da seção de choque integral para o 2-butino

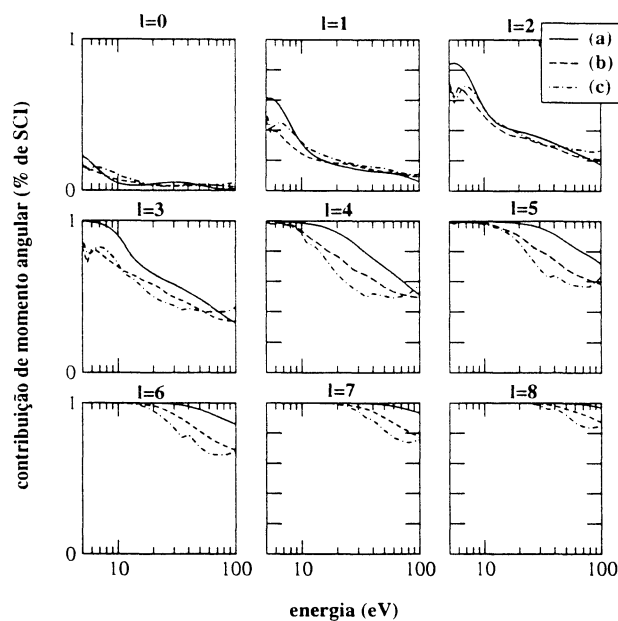


Figura 4.10: Contribuição de momento angular para a seção de choque integral (SCI) dos isômeros de C_4H_6 : (a) ciclobuteno, (b) 1,3-butadieno, e (c) 2-butino. Com os valores para o momento angular l variando de 0 a 8.

e 1,3-butadieno são semelhantes, concordando com os resultados do Szmytkowski e Kwitnewski [22]. As três curvas são diferentes para energias abaixo de 45 eV. A partir de 45 eV as curvas começam a ficar mais semelhantes, comprovando o efeito isômero verificado por Szmytkowski e Kwitnewski. A seção de choque de transferência de momento apresenta o mesmo comportamento da seção de choque integral, sendo que a partir de 25 eV as curvas são idênticas para os três isômeros.

4.3 Conclusão

Os três isômeros de C_4H_6 apresentados nesse capítulo são classificados como funcionais, que pertencem a grupos de simetria diferentes. Através da seção de choque verificamos uma maior semelhança entre as curvas do 2-butino e 1,3-butadieno, do que com o ciclobuteno, que possui picos com intensidade menor.

Essa diferença pode estar no fato do ciclobuteno possuir cadeia fechada, enquanto os outros dois isômeros possuem cadeia aberta, como também foi verificado para os isômeros de C_3H_4 no capítulo anterior.

Um outro fator indicado por Szmytkowski e Kwitnewski [22] foi o fato dos isômeros possuírem ligações diferentes. O 2-butino possui uma ligação tripla, no meio

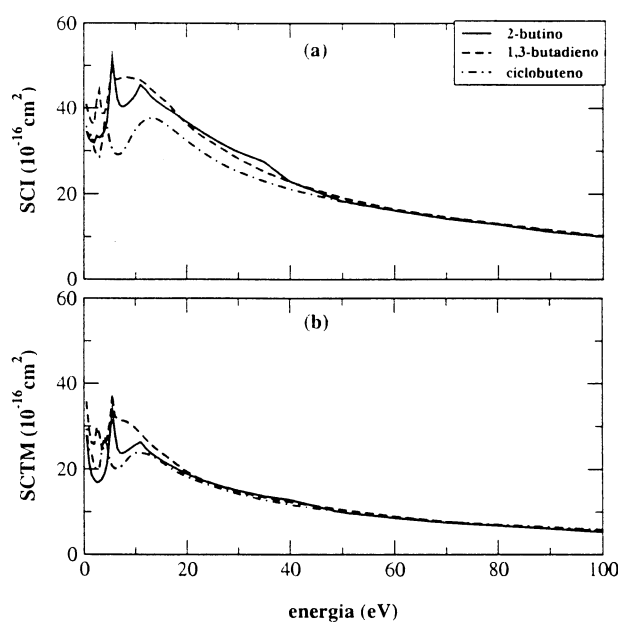


Figura 4.11: Comparação da seção de choque (a) integral (SCI), (b) transferência de momento (SCTM) para o 2-butino (linha cheia), 1,3-butadieno (linha tracejada) e ciclobuteno (linha traço-ponto).

da cadeia, e o 1,3-butadieno possui duas ligações duplas nas duas extremidades da cadeia, ligando um carbono ao grupo CH_2 . Segundo eles, esse fator influencia na forma e na intensidade das ressonâncias na seção de choque. De acordo com eles as ressonâncias são devido ao canal inelástico, mas conseguimos verificar essas ressonâncias no canal elástico.

Conseguimos verificar o efeito isômero para essa molécula, sendo que as curvas são distinguíveis em baixas energias e acima de 45 eV as curvas da seção de choque integral coincidem. Com isso, percebemos que para altas energias, a diferença estrutural não é um fator importante para a seção de choque, ao contrário do que ocorre para baixas energias.

As oscilações encontradas nas seções de choque diferenciais do 2-butino, refletem a dependência desse isômero com valores altos do momento angular. O 1,3-butadieno e o ciclobuteno apresentaram algumas oscilações, mas em menor número que o 2-butino.

Capítulo 5

Isômeros de C_4H_8

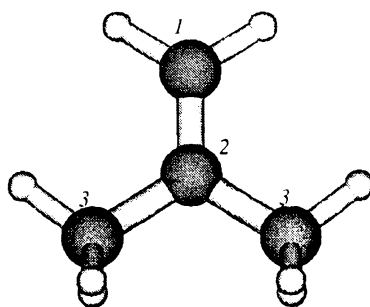


Figura 5.1: Figura que mostra a estrutura do isobuteno (simetria C_{2v}).

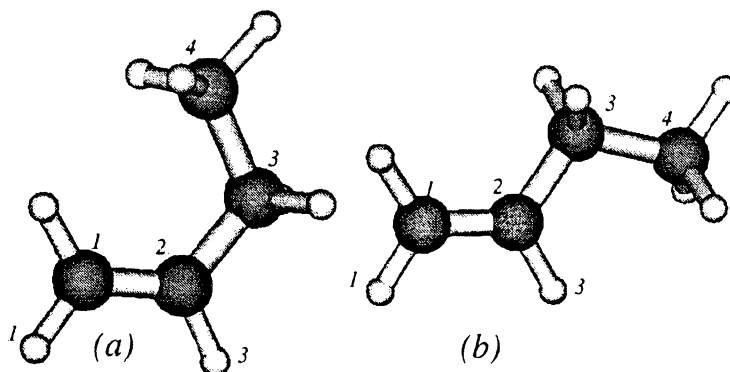


Figura 5.2: Figura que mostra a estrutura dos isômeros de C_4H_8 : (a) o syn-1-buteno; e (b) skew-1-buteno (ambos de simetria C_s). As esferas maiores são átomos de carbono e as esferas menores são átomos de hidrogênio.

São conhecidos seis isômeros de C_4H_8 , que são obtidos através do processamento do petróleo, e em refinaria de gases, sendo todos estáveis. São isômeros estruturais

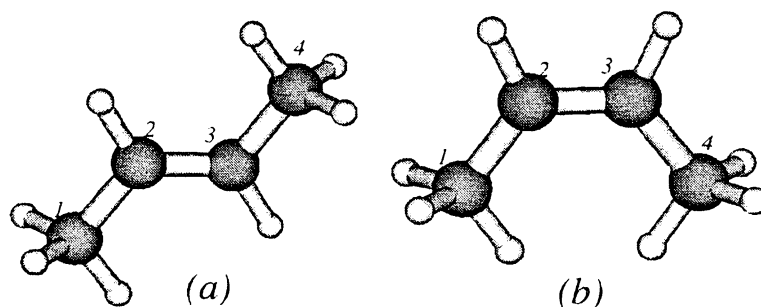


Figura 5.3: Figura que mostra a estrutura dos isômeros de C_4H_8 : (a) trans-2-butenio (simetria C_{2h}); (b) cis-2-butenio (simetria C_{2v}).

de posição, onde há uma variação na posição dos radicais, do carbono e do hidrogênio. Todos possuem uma ligação dupla, que é a ligação principal [19].

Nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostramos um esquema da estrutura dos cinco isômeros de C_4H_8 gerados utilizando os pacotes GAMESS [39] e Molden [40]. Os isômeros são o trans-2-butenio, que pertence ao grupo de simetria C_{2h} , o cis-2-butenio, que pertence ao grupo de simetria C_{2v} , o syn-1-butenio, que pertence ao grupo de simetria C_s , o skew-1-butenio, que pertence ao grupo de simetria C_s , e o isobutenio, que pertence ao grupo de simetria C_{2v} .

Dentre as várias características dos isômeros de C_4H_8 podemos citar que, como ele é um gás liquefeito de petróleo, possui odor de gasolina, é incolor, altamente inflamável e explosivo. Ele pode ser tóxico para o ser humano, causando asfixia, irritação, e em grandes concentrações pode causar danos no fígado e lesões nasais [51].

O C_4H_8 possui grandes aplicações industriais, sendo muito utilizado na produção de polímeros, trímeros, plásticos, resinas de copolímeros e borracha. É também utilizado em gasolinas para aviões [42]. Ele também é utilizado como plasma frio em processos de deposição em materiais [8].

Nesse capítulo mostramos os resultados dos cálculos das seções de choque integral elástica, da seção de choque de transferência de momento e da seção de choque diferencial para os cinco isômeros de C_4H_8 . Na primeira seção mostramos os procedimentos computacionais. Na seção seguinte apresentamos os resultados, e discutimos a existência do efeito isômero nessa molécula.

5.1 Procedimentos Computacionais

Nós calculamos para os cinco isômeros de C_4H_8 as seções de choque integral, diferencial e de transferência de momento usando o método multicanal de Schwinger

Tabela 5.1: Momento de dipolo (D) para o C_4H_8 .

<i>isômero</i>	<i>calculado</i>	<i>experimental</i>
isobuteno	0,552	0,503
cis-2-buteno	0,332	0,253
trans-2-buteno	0,000	-
skew-1-buteno	0,413	0,359
syn-1-buteno	0,436	0,438

com pseudopotencial (SMCPP) [17], empregando a aproximação de núcleos fixos e a aproximação estático-troca. Foram utilizadas as geometrias experimentais de cada isômero [55], que serão descritas na próxima seção.

Essa molécula possui 24 elétrons de valência. Os 148 orbitais moleculares foram gerados utilizando as bases $6s5p2d$ para o carbono, escrita na tabela 3.2, e a $3s$ para o hidrogênio, com as funções escritas na tabela 3.1. Para construir o espaço de configuração foram gerados 136 orbitais virtuais e 12 orbitais ocupados. Nesses cálculos foram excluídos os orbitais d com combinação de funções do tipo s .

O momento de dipolo calculado se encontra na tabela 5.1, mostrando que os valores calculados possuem uma grande concordância com os valores experimentais [46]. Como o momento de dipolo desses isômeros é pequeno, não foram incluídos nos cálculos correções devido ao potencial de longo alcance. Os cálculos para o isobuteno e o cis-2-buteno foram feitos utilizando o grupo de simetria C_{2v} , e para os outros foi utilizado o grupo C_s .

A energia total calculada para o isômero isobuteno foi $-26,7990$ Hartree. Para o cis-2-buteno encontramos $-26,7914$ Hartree, para o trans-2-buteno encontramos $-26,7956$ Hartree, para o skew-1-buteno encontramos $-26,7929$ Hartree, e para o syn-1-buteno encontramos $-26,7973$ Hartree. Podemos observar que os valores obtidos são bem próximos, mas o isômero isobuteno possui a menor energia, sendo o mais estável entre eles. O menos estável, ou que possui maior energia é o cis-2-buteno [55].

Para os cálculos do *off-shell*, equação 2.66, utilizamos uma rede de 36 pontos em k . Para θ e ϕ , para os cálculos dos elementos de matriz do VGV , utilizamos uma quadratura de 14 pontos para θ e 14 pontos para ϕ .

5.2 Resultados

5.2.1 Isobuteno

O isobuteno é uma molécula de cadeia aberta, e possui uma ligação dupla $C = C$. As geometrias experimentais utilizadas foram: $(C_1 = C_2) = 1,342 \text{ \AA}$, $(C_2 - C_3)$

$= 1,508 \text{ \AA}$, $(C - H) = 1,095 \text{ \AA}$, $\langle(C_1 = C_2 - C_3) = 122,2^\circ$, $\langle(C_3C_2C_3) = 115,3^\circ$, $\langle(C_2 = C_1 - H) = 121,3^\circ$, $\langle(C_2 = C_3 - H) = 110,7^\circ$.

As funções de base foram distribuídas em: 67 funções na simetria A_1 , sendo 5 ocupados; 47 funções na simetria B_1 , sendo 4 ocupados; 26 funções na simetria B_2 , sendo 2 ocupados; e 16 na simetria A_2 , sendo 1 ocupado.

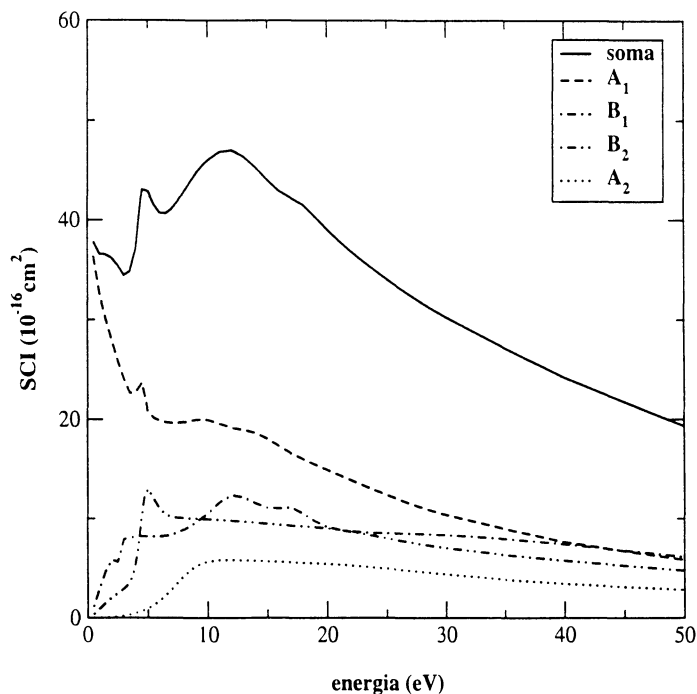


Figura 5.4: Seção de choque integral e decomposição por simetria do isobuteno, onde a linha cheia é a soma da seção de choque integral, a linha tracejada é a simetria A_1 , a linha traço-ponto é a simetria B_1 , a linha traço-dois pontos é a simetria B_2 , e a linha pontilhada é a simetria A_2 .

Na figura 5.4 mostramos a seção de choque integral com a decomposição por simetria para o isobuteno. A seção de choque integral possui duas ressonâncias de forma, um pico em torno de 5 eV e uma estrutura em torno de 12 eV. O pico de 5 eV é decorrente da simetria B_2 , e a estrutura em 12 eV vem da simetria A_1 e da simetria B_1 . No gráfico, vemos que a curva da simetria A_1 possui um pico espúrio em 4 eV, e a curva da simetria B_1 apresenta uma estrutura em torno de 17 eV que é espúria, gerando uma pequena ondulação na seção de choque integral.

5.2.2 Cis- e Trans-2-butenos

O cis- e o trans-2-butenos são isômeros geométricos, onde o cis-2-butenos possui os dois hidrogênios de um lado do eixo onde se encontra a ligação dupla, e dois grupos metil (CH_3) do outro lado, enquanto o trans-2-butenos possui dos dois lados um hidrogênio e um grupo metil. São isômeros que possuem a cadeia aberta, e possuem a mesma geometria, sendo alguns comprimentos diferentes devido a rotação que ocorre mudando um hidrogênio pelo metil, como mostra a figura 5.3. Na forma *cis*, a molécula pertence ao grupo de simetria C_{2v} , e na forma *trans* pertence ao grupo de simetria C_{2h} .

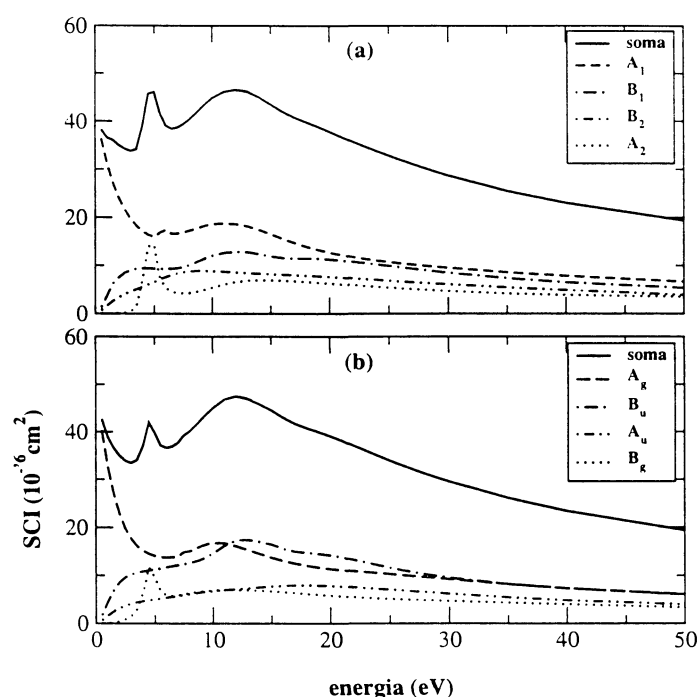


Figura 5.5: Seção de choque integral com decomposição por simetria, para o: (a) cis-2-butenos, onde a linha cheia é a soma da seção de choque integral, a linha tracejada é a simetria A_1 , a linha traço-ponto é a simetria B_1 , a linha traço-dois pontos é a simetria B_2 , e a linha pontilhada é a simetria A_2 ; e (b) trans-2-butenos, onde a linha cheia é a soma de seção de choque integral, a linha tracejada é a simetria A_g , a linha traço-ponto é a simetria B_u , a linha traço-dois pontos é a simetria A_u , e a linha pontilhada é a simetria B_g .

O cis- e o trans-2-butenos são isômeros geométricos, onde o cis-2-butenos possui os dois hidrogênios de um lado do eixo onde se encontra a ligação dupla, e dois grupos metil (CH_3) do outro lado, enquanto o trans-2-butenos possui dos dois lados um hidrogênio e um grupo metil. São isômeros que possuem a cadeia aberta, e possuem a mesma geometria, sendo alguns comprimentos diferentes devido a rotação que ocorre

mudando um hidrogênio pelo metil, como mostra a figura 5.3. Na forma *cis*, a molécula pertence ao grupo de simetria C_{2v} , e na forma *trans* pertence ao grupo de simetria C_{2h} .

A distância entre os átomos para o *cis*- e o *trans*-2-buteno foi ($C_2 = C_3$) = 1,347 Å, ($C_1 - C_2$) = 1,508 Å, ($C - H$) = 1,104; As distâncias angulares são diferentes, para o *trans*-2-buteno, foram utilizados: $\langle(C_1 - C_2 = C_3) = 123,8^\circ$, $\langle(C_2 = C_3 - H) = 121,5^\circ$, $\langle(C_1 - C_2 - H) = 109,5^\circ$; para o *cis*-2-buteno, foram utilizados: $\langle(C_1 - C_2 = C_3) = 125,4^\circ$, $\langle(C_2 = C_3 - H) = 114,5^\circ$, $\langle(C_1 - C_2 - H) = 110,5^\circ$.

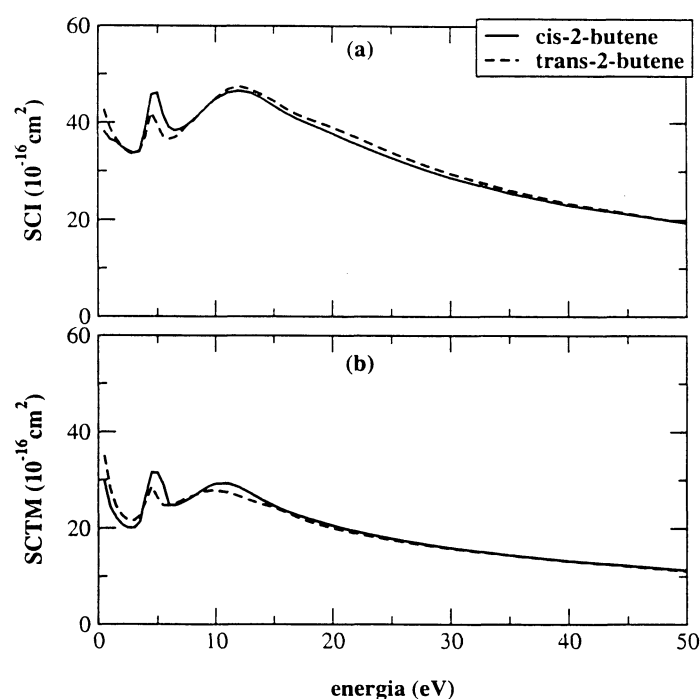


Figura 5.6: Comparação entre a (a) seção de choque integral (SCI) e (b) seção de choque de transferência de momento (SCTM) para os isômeros *cis*-2-buteno (linha cheia) e *trans*-2-buteno (linha tracejada).

Para o *cis*-2-buteno as 148 funções foram distribuídas na forma: 57 funções na simetria A_1 , sendo 5 ocupados; 57 funções na simetria B_1 , sendo 4 ocupados; 21 funções na simetria B_2 , sendo 2 ocupados; e 21 funções na simetria A_2 , sendo 1 ocupado.

Para o isômero *trans*-2-buteno os cálculos foram feitos na simetria C_s , mas como podemos relacioná-la com o grupo C_{2h} [38], os resultados serão apresentados nesse grupo. As 148 funções foram distribuídas em 53 funções na representação A_g , sendo 4 orbitais ocupados; 53 funções na representação B_u , sendo 5 orbitais ocupados; 21 funções na representação A_u , sendo 1 orbital ocupado; e 21 funções na representação B_g , sendo 2 orbitais ocupados.

Na figura 5.5 mostramos a seção de choque integral e a decomposição por si-

metria para o cis-2-buteno no gráfico (a) e para o trans-2-buteno no gráfico (b). Nas curvas relacionadas ao cis-2-buteno vemos um pico em torno de 4,5 eV e uma estrutura em torno de 12 eV na seção de choque integral. O pico de 4,5 eV vem da simetria A_2 , e a estrutura em 12 eV é decorrente da superposição das ressonâncias da simetria A_1 e da simetria B_1 . Na simetria A_1 vemos um pico espúrio em 5,5 eV.

Nas curvas relacionadas ao trans-2-buteno vemos um pico em 4,5 eV e uma estrutura em 12 eV na seção de choque integral. O pico em 4,5 eV é decorrente da simetria B_g , e a estrutura em 12 eV vem da superposição da simetria B_u com a A_g .

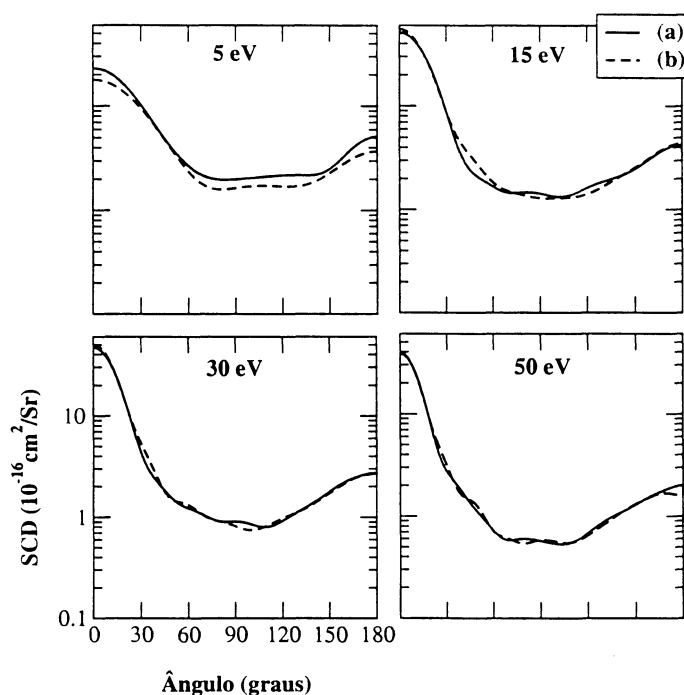


Figura 5.7: Comparação de seção de choque diferencial (SCD) para o (a) cis-2-buteno (linha cheia) e (b) trans-2-buteno (linha tracejada), para as energias de 5, 15, 30 e 50 eV.

Na figura 5.6 mostramos uma comparação da seção de choque integral (a) e da seção de choque de transferência de momento (b) para o cis- e o trans-2-buteno. Os picos e as estruturas se encontram no mesmo valor de energia, em 4,5 e 12 eV. Verificamos que as curvas, tanto para a seção de choque integral, quanto para a de transferência de momento são bastante parecidas, sendo que a diferença principal está na intensidade dos picos em baixas energias. Para a seção de choque de transferência de momento, a partir de 20 eV as curvas são idênticas, e abaixo de 20 eV, podemos distinguir perfeitamente as duas curvas. Para a seção de choque integral as curvas

se tornam iguais a partir de 30 eV, e abaixo dessa energia as curvas são diferentes, verificando a existência do efeito isômero.

Na figura 5.7 mostramos uma comparação da seção de choque diferencial para os dois isômeros, para energias de 5, 15, 30 e 50 eV. Para a energia de 5 eV, vemos que uma curva tem intensidade maior que a outra, como foi visto na seção de choque integral, onde se encontra a ressonância. Nesse valor de energia se encontram os picos nas seções de choque integrais. Vemos que o comportamento das duas curvas é semelhante, as duas apresentam dois mínimos decorrentes de $l = 2$, na expansão da equação 2.10 da amplitude de espalhamento. À medida que aumentamos o valor de energia, vemos que as duas curvas se tornam praticamente iguais. Verificamos nas seções de choque diferenciais o efeito isômero, pois para altas energias, as curvas são semelhantes.

Esses isômeros possuem as mesmas distâncias, sendo que a diferença está no fato de haver uma rotação no eixo, mudando um hidrogênio por um metil. Olhando para os valores das energias, o trans-2-butenos é mais estável que o cis-2-butenos. Mas esses fatores só influenciam na seção de choque para baixas energias, que mesmo assim possuem curvas semelhantes. E o efeito de torção que ocorre na ligação dupla do trans-2-butenos transformando em cis-2-butenos tem uma influência bem pequena nas seções de choque.

5.2.3 Skew- e Syn-1-butenos

O skew- e o syn-1-butenos são isômeros que possuem uma rotação entre o grupo metil ligado a um carbono, com dois hidrogênios ligados a esse mesmo carbono, sendo que não há uma troca entre elementos de lados opostos, como no 2-butenos. Também possuem a cadeia aberta, e pertencem ao mesmo grupo de simetria, o C_s .

As geometrias experimentais utilizadas no cálculo para o skew-1-butenos foram: $(C_1 = C_2) = 1,340 \text{ \AA}$, $(C_2 - C_3) = 1,502 \text{ \AA}$, $(C_3 - C_4) = 1,535 \text{ \AA}$, $(C_1 - H) = 1,104 \text{ \AA}$, $(C_3 - H) = 1,114 \text{ \AA}$, $\langle(C_1 = C_2 - C_3) = 125,6^\circ$, $\langle(C_2 - C_3 - C_4) = 111,7^\circ$, $\langle(C_1 = C_2 - H_3) = 119,1^\circ$, $\langle(C_1 = C_2 - H_1) = 122,6^\circ$, $\langle(C_2 - C_3 - H) = 109,5^\circ$, $\langle(C_3 - C_4 - H) = 111,5^\circ$.

O syn-1-butenos possui algumas distâncias e ângulos iguais ao skew-1-butenos, e outros diferentes, como $(C_1 - H) = 1,090 \text{ \AA}$, $(C_3 - H) = 1,095 \text{ \AA}$, $\langle(C_1 = C_2 - C_3) = 127,2^\circ$, $\langle(C_2 - C_3 - C_4) = 114,9^\circ$, $\langle(C_1 = C_2 - H_3) = 118,4^\circ$.

As funções de base foram distribuídas em 114 funções para a simetria A' , sendo 9 ocupadas e 42 funções para a simetria A'' , sendo 3 ocupadas.

Na figura 5.8 mostramos a seção de choque integral e a decomposição por simetria para o skew- e o syn-1-butenos. A curva da seção de choque integral referente ao skew-1-butenos apresenta um pico em 4,0 eV e uma estrutura em 12 eV. O pico em

4,0 eV é decorrente da simetria A'' , e a estrutura em 12 eV é uma superposição das estruturas da representação A' e da representação A'' . A simetria A' apresenta um pico espúrio em 4,5 eV.

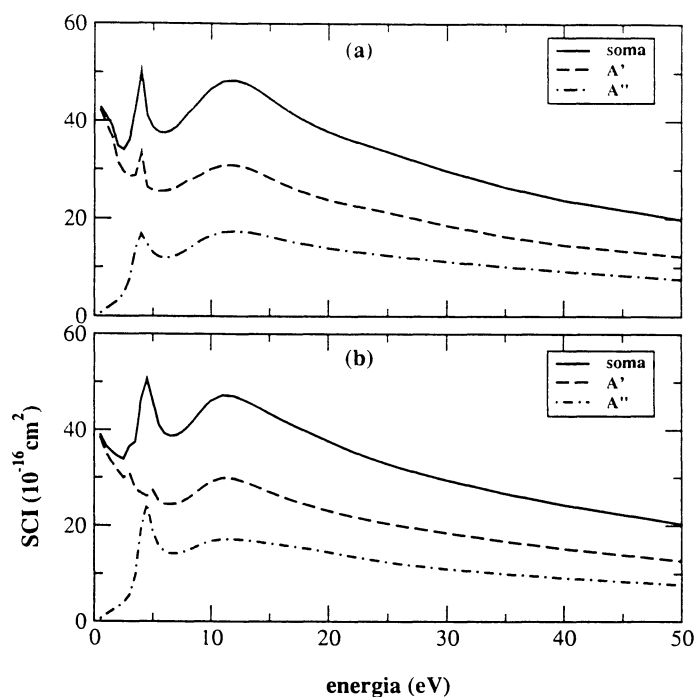


Figura 5.8: Seção de choque integral com decomposição por simetria para: (a) skew-1-buteno, onde a linha cheia corresponde a soma da seção de choque integral, a linha tracejada é a simetria A' , a linha traço-ponto é a simetria A'' ; e (b) syn-1-butene, onde linha cheia corresponde a soma de seção de choque integral, a linha tracejada é a simetria A' , e a linha traço-ponto é a simetria A'' .

A curva da seção de choque integral para o syn-1-buteno também apresenta um pico em 4,5 eV e uma estrutura em 11 eV. O pico em 4,5 eV é decorrente da representação A'' , e a estrutura em 11 eV vem da superposição das ressonâncias da representação A' e da representação A'' . Na simetria A' vemos dois picos espúrios, em 3,0 e 5,0 eV.

Na figura 5.9 mostramos uma comparação da seção de choque integral (a) e da seção de choque de transferência de momento (b), para o skew- e o syn-1-buteno. No primeiro gráfico vemos que as ressonâncias possuem um certo deslocamento de 0,5 eV, e a intensidade da seção de choque não é a mesma pois temos um pico espúrio na curva da representação A_1 do skew- que contribui para o pico de ressonância. Para energias entre 10 e 20 eV, a estrutura das duas curvas possui uma pequena diferença na intensidade, e a partir dessa energia a curva da seção de choque integral para os dois isômeros é a mesma. Vemos esse mesmo comportamento na seção de choque de

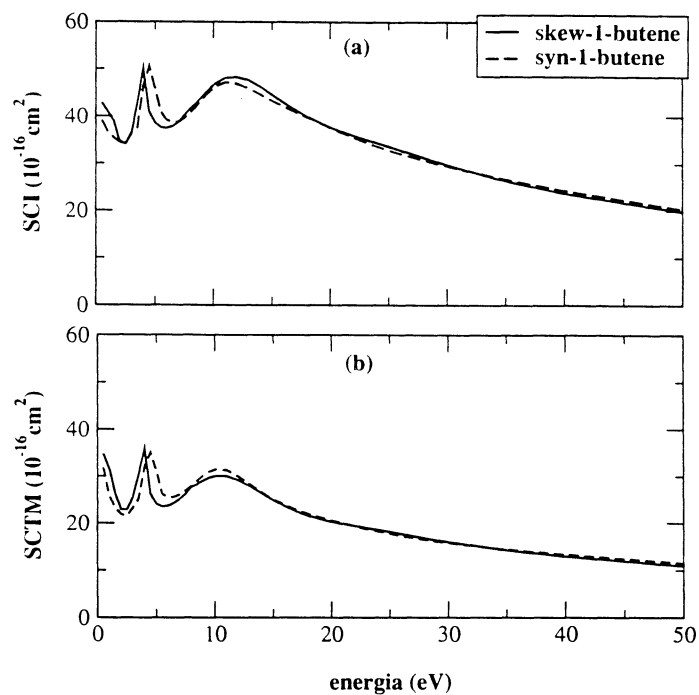


Figura 5.9: Comparação de (a) seção de choque integral (SCI) e (b) seção de choque de transferência de momento (SCTM) para skew-1-butenos (linha cheia) e syn-1-butenos (linha tracejada).

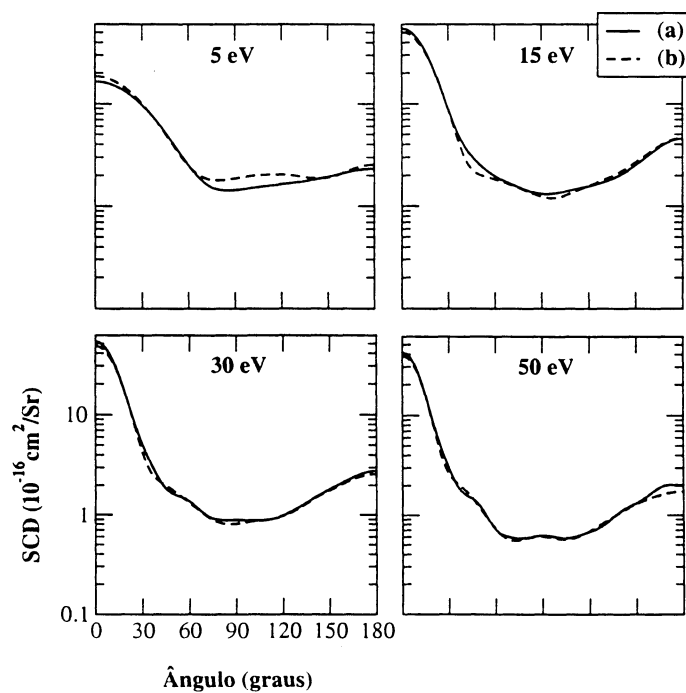


Figura 5.10: Comparação de seção de choque diferencial (SCD) para o (a) skew-1-butenos (linha cheia) e (b) syn-1-butenos (linha tracejada), para as energias de 5, 15, 30 e 50 eV.

transferência de momento, com a diferença de que a intensidade é maior para a forma *syn*. e para a seção de choque integral, a intensidade é maior para a forma *skew*. E a partir de 15 eV as curvas são praticamente iguais.

Na figura 5.10 apresentamos uma comparação da seção de choque diferencial (SCD) para o skew- e o syn-1-buteno, para energias de 5, 15, 30 e 50 eV. Para a energia de 5 eV conseguimos perceber uma diferença entre as duas curvas acima de 60° , concordando com o efeito isômero. Vemos que as duas curvas apresentam apenas um mínimo em torno de 60° , que corresponde a ondas do tipo *p* ($l = 1$), para energias baixas. Para as outras energias, vemos que as curvas são iguais, e que pequenas oscilações aparecem, indicando uma contribuição de valores de momento angular maiores. Vemos uma maior semelhança entre as curvas das seções de choque dos isômeros 1-buteno do que dos isômeros 2-buteno, devido a maior semelhança na estrutura geométrica dos dois primeiros. Isso mostra que a rotação do skew-1-buteno para o syn-1-buteno têm uma influência bem menor que a torção que ocorre no isômero 2-buteno.

5.2.4 Efeito Isômero

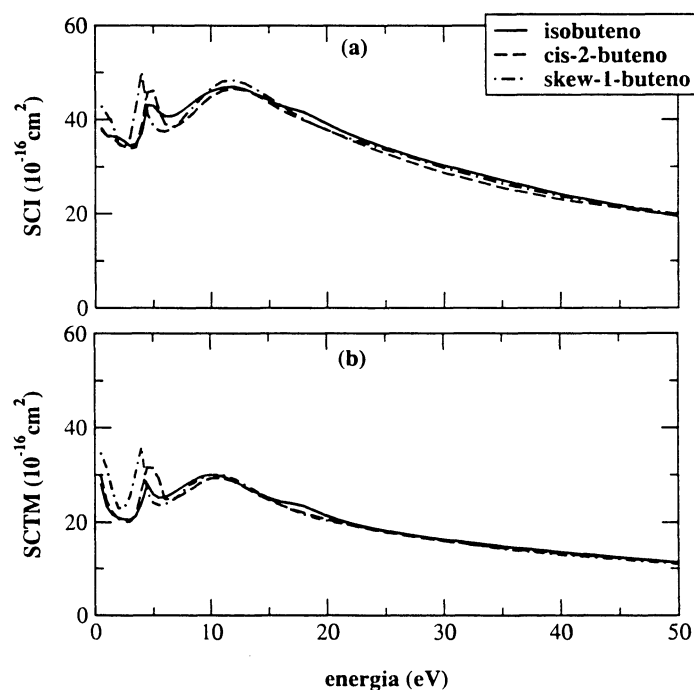


Figura 5.11: Comparação da (a) seção de choque integral (SCI) e (b) seção de choque de transferência de momento (SCTM) para os isômeros isobuteno (linha cheia), cis-2-butenos (linha tracejada) e skew-1-butenos (linha traço-ponto).

Para discutirmos o efeito isômero, mostramos na figura 5.11 uma comparação da seção de choque integral (SCI), no gráfico (a), e da seção de choque de transferência de momento (SCTM), no gráfico (b), entre os isômeros isobuteno, cis-2-buteno e skew-1-buteno. No gráfico da seção de choque integral vemos que a diferença é maior para o isobuteno do que os outros dois. Para energias abaixo de 40 eV conseguimos distinguir os três isômeros, que é o efeito isômero. Para energias acima de 40 eV, as curvas são muito parecidas. No gráfico da seção de choque de transferência de momento, o efeito isômero é observado até 20 eV, para energias maiores as curvas são idênticas.

Essa diferença deve ocorrer pela diferença na forma da cadeia carbonada, o isobuteno possui uma cadeia ramificada, com um carbono ligado a três carbonos. Isso não ocorre para os outros dois isômeros, que possuem uma cadeia mais linear e apenas dois carbonos são ligados em outro.

Nas figuras 5.12 e 5.13 mostramos uma comparação da seção de choque dife-

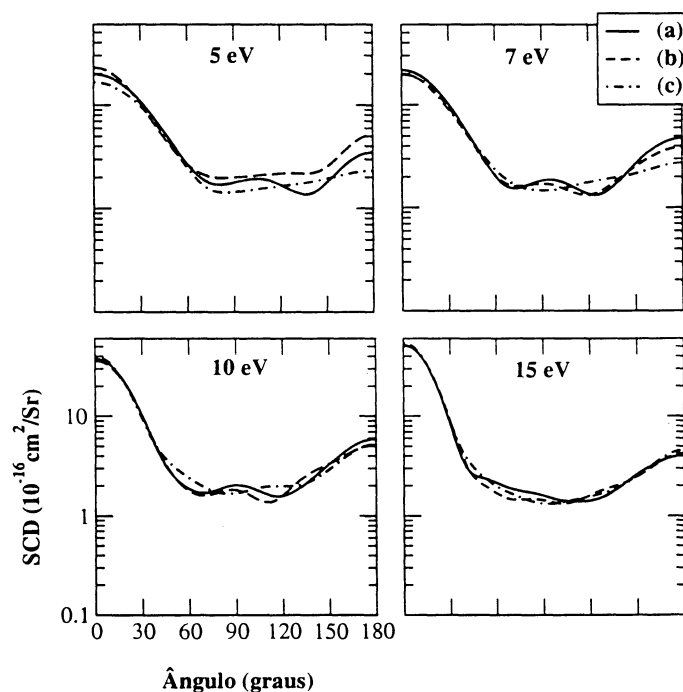


Figura 5.12: Comparação de seção de choque diferencial (SCD) para os isômeros (a) isobuteno (linha cheia), (b) cis-2-buteno (linha tracejada) e (c) skew-1-buteno (linha traço-ponto), para as energias de 5, 7, 10 e 15 eV.

rencial (SDC) para o isobuteno, cis-2-buteno e o skew-1-buteno, para energias de 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Na primeira figura, para baixas energias, verificamos que as três curvas são diferentes, sendo que para 5 eV, a estrutura da curva do skew-1-buteno e do cis-2-buteno é semelhante, apresentando um mínimo em torno de 90°, enquanto

que para o isobuteno apresenta dois mínimos, um em torno de 60° e outro em torno de 120° . Aumentando a energia, vemos que as três curvas começam a ter predominância de ondas d ($l = 2$). Para a energia de 15 eV as curvas são facilmente distinguíveis.

Acima de 20 eV vemos que as curvas começam a ficar semelhantes, e para 30, 40 e 50 eV as curvas da seção de choque diferencial são praticamente iguais. Vemos que para baixas energias as curvas são distinguíveis e à medida que aumentamos a energia, as três curvas se tornam semelhantes, comprovando a existência do efeito isômero.

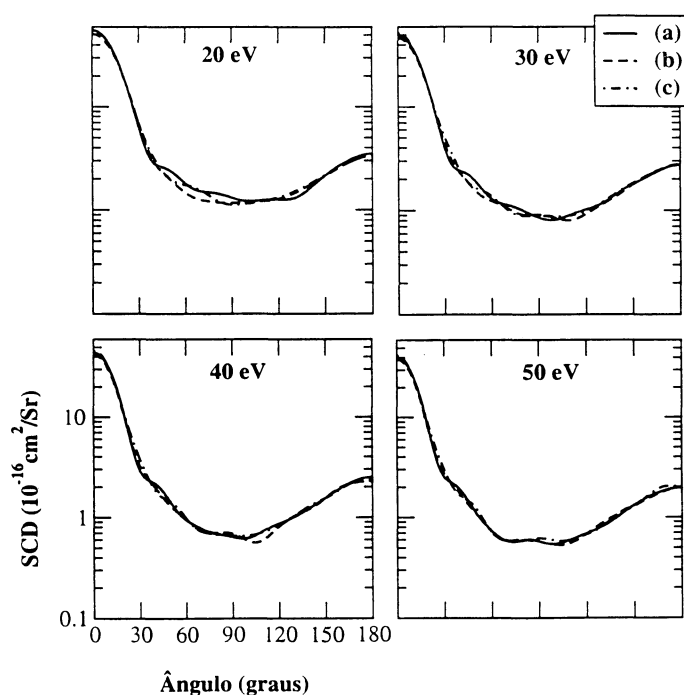


Figura 5.13: Comparação de seção de choque diferencial (SCD) para os isômeros (a) isobuteno (linha cheia), (b) cis-2-buteno (linha tracejada) e (c) skew-1-buteno (linha traço-ponto), para as energias de 20, 30, 40 e 50 eV

5.3 Conclusão

Nos resultados apresentados para os isômeros de C_4H_8 , é verificado que as seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial são bem parecidas, e que os cinco isômeros apresentam duas ressonâncias de forma na seção de choque elástica.

Na comparação entre o trans- e o cis-2-buteno, vemos que a rotação apenas aumentou a intensidade no pico de 4.5 eV e na estrutura de 12 eV. Verificamos o efeito

isômero tanto na seção de choque integral quanto na diferencial. O fato da intensidade para o trans-2-butenos ser menor pode ser relacionado com o fato da cadeia ser mais linear do que a cadeia do cis-2-butenos.

Na comparação entre o skew- e o syn-1-butenos, que não mudam a simetria, apenas rotacionam dois hidrogênios com um metil, vemos no gráfico que os picos das ressonâncias estão deslocados em 0,5 eV. Esse deslocamento do pico de ressonância está relacionado com a rotação feita. Com essa rotação, o comprimento da cadeia do skew-1-butenos fica maior que a do syn-1-butenos. fazendo com que ocorra essa diferença nas seções de choque integral, diferencial e de transferência de momento.

Comparando os três isômeros, o isobutenos, o skew-1-butenos e o cis-2-butenos, vemos que as estruturas das curvas em baixas energias são diferentes, isso deve ocorrer devido a diferença na cadeia, pois o isobutenos possui uma cadeia ramificada, o skew-1-butenos tem uma cadeia linear e o cis-2-butenos possui uma cadeia mais curva.

Essa diferença na geometria de equilíbrio desses isômeros contribui para, a baixas energias, termos curvas diferentes, comprovando a existência do efeito isômero. Para energias 30 eV, vemos que as curvas são muito parecidas, sendo difícil distingui-las.

Capítulo 6

Isômeros de C_4H_{10}

O C_4H_{10} é formado em grande quantidade através do refinamento do petróleo na produção de gasolina, ou pode ser encontrado na forma de gás natural. Essa molécula possui dois isômeros estruturais de cadeia, devido a alterações que ocorrem na cadeia carbonada [19].

Esses dois isômeros são o butano, que pertence ao grupo de simetria C_{2h} , e o isobutano, que pertence ao grupo de simetria C_{3v} . A estrutura geométrica deles é mostrada na figura 6.1, gerada utilizando os pacotes GAMESS [39] e Molden [40].

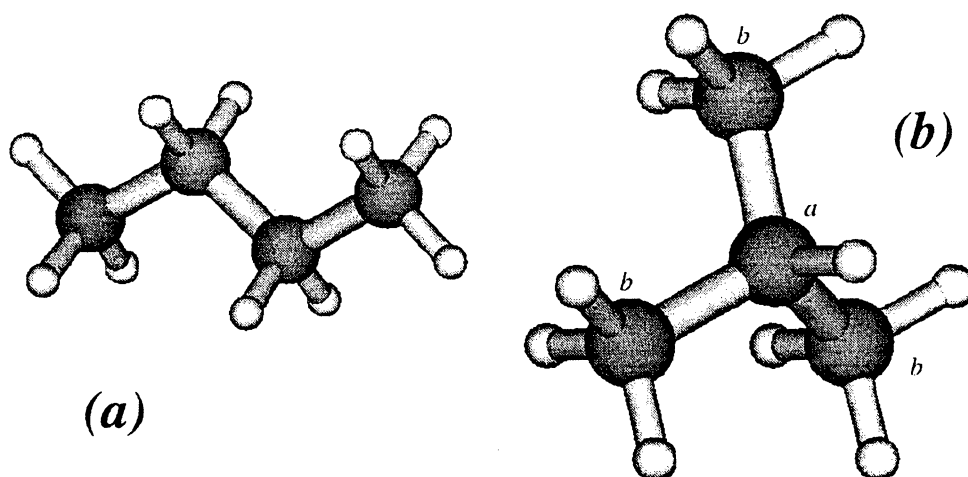


Figura 6.1: Figura que mostra a estrutura dos isômeros de C_4H_{10} : (a) butano, que pertence ao grupo de simetria C_{2h} , e (b) isobutano, que pertence ao grupo de simetria C_{3v} . As esferas maiores são átomos de carbono e as esferas menores são átomos de hidrogênio.

Através de processos de refinaria, pode-se transformar butano em isobutano. Esse processo também é conhecido como isomerização [19]. Tanto o butano quanto o

isobutano são usados como combustíveis ou em aerosol. O butano junto com o propano (C_3H_8) formam o GLP (gás liquefeito de petróleo), muito utilizado atualmente [42]. O C_4H_{10} também é utilizado como plasma frio, para processos de deposição em materiais, principalmente em filmes [9, 56, 57].

O C_4H_{10} é um gás não-tóxico, mas em grandes concentrações pode causar asfixia, irritação, sufocação, é altamente inflamável e explosivo [51].

Nesse capítulo apresentamos as seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial para o butano e o isobutano. Primeiramente são apresentados os procedimentos computacionais utilizados, e na seção seguinte os resultados. É discutido o efeito isômero, e no final do capítulo é feita uma comparação da seção de choque para o butano, o 1,3-butadieno e para o trans-2-butenio.

6.1 Procedimentos Computacionais

Utilizando o método multicanal de Schwinger com pseudopotencial (SMCPP) [17], com aproximação de núcleos fixos e a aproximação estático-troca, calculamos as seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial para os dois isômeros de C_4H_{10} , butano e isobutano.

Essa molécula possui 26 elétrons de valência, e a geometria experimental utilizada será descrita na próxima seção [46]. O conjunto de base de funções gaussianas utilizadas foram $6s5p2d$ para o carbono e $3s$ para o hidrogênio, como mostram as tabelas 3.2 e 3.1. Essas funções gaussianas geraram 154 orbitais moleculares, sendo 141 virtuais e 13 ocupados.

Nos cálculos excluímos os orbitais com funções do tipo d , que geram dependência linear. Para os cálculos do butano, que pertence ao grupo de simetria C_{2h} , e para o isobutano, que pertence ao grupo C_{3v} , utilizamos o grupo de simetria C_s .

O valor calculado do momento de dipolo, para o butano foi 0,0D, sendo que não há valor experimental para comparar, e para o isobutano foi 0,113D, onde o valor experimental é 0,132D [46]. O valor da energia total calculada para o butano foi -27,9823 Hartree, e para o isobutano foi -27,9843 Hartree. Os dois isômeros possuem valores bem próximos de energia, mas quem tem o valor menor é o isobutano, que é o mais estável.

Segundo a referência [58], como em hidrocarbonetos temos as interações carbono-hidrogênio e carbono-carbono, a maior estabilidade vai estar relacionada com o maior número de átomos pesados que estiverem ligados num carbono. No caso do butano, o átomo central de carbono possui apenas dois carbonos ligados nele, enquanto que para o isobutano temos três carbonos ligados no átomo central. Comprovando que o isômero mais estável é o isobutano.

Como os valores do momento de dipolo são pequenos, excluímos nos cálculos

correções devido ao potencial de longo alcance. Para os cálculos no *off-shell* utilizamos 36 pontos para a rede de pontos k , e em θ e ϕ utilizamos quadratura com 14 pontos para θ e 14 pontos para ϕ .

6.2 Resultados

6.2.1 Butano

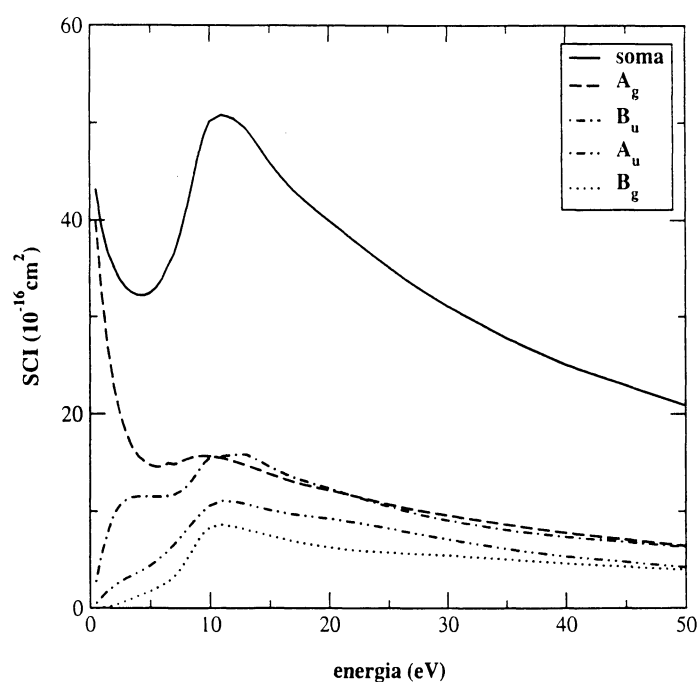


Figura 6.2: Seção de choque integral (SCI) com decomposição por simetria para o butano. A linha cheia representa a seção de choque integral elástica, a linha tracejada corresponde a simetria A_g , a linha traço-ponto corresponde a simetria B_u , a linha traço-dois pontos corresponde a simetria A_u , e a linha pontilhada corresponde a simetria B_g .

O butano é uma molécula de cadeia aberta e linear, que possui ligações simples σ , e pertence ao grupo de simetria C_{2h} . A geometria experimental utilizada foi: $(C-C) = 1,531 \text{ \AA}$, $(C-H) = 1,117 \text{ \AA}$, $\angle(C-C-C) = 113,8^\circ$, $\angle(C-C-H) = 111,0^\circ$.

Os resultados serão apresentados no grupo de simetria C_{2h} , que pode ser relacionado com o grupo C_s [38]. Os orbitais calculados foram separados em 48 funções na representação A_g , sendo 5 orbitais ocupados; 49 funções na representação B_u , sendo 4 orbitais ocupados; 22 funções na representação A_u , sendo 2 orbitais ocupados; e 22 funções na representação B_g , sendo 2 orbitais ocupados.

Na figura 6.2 mostramos a seção de choque integral e a decomposição por simetria do butano, que foi feita utilizando as simetrias do C_{2h} . A curva da seção de choque integral elástica apresenta uma estrutura que possui intensidade máxima em 12 eV. Essa estrutura é resultado da superposição das ressonâncias da simetria A_g , B_u e B_g . Vemos que o butano possui apenas uma estrutura na sua seção de choque, diferente dos isômeros de C_4H_6 e C_4H_8 , que possuem duas estruturas. Isso talvez ocorra devido ao comprimento da ligação de carbono ser menor para esses isômeros ou devido ao aumento do número de átomos de hidrogênio.

6.2.2 Isobutano

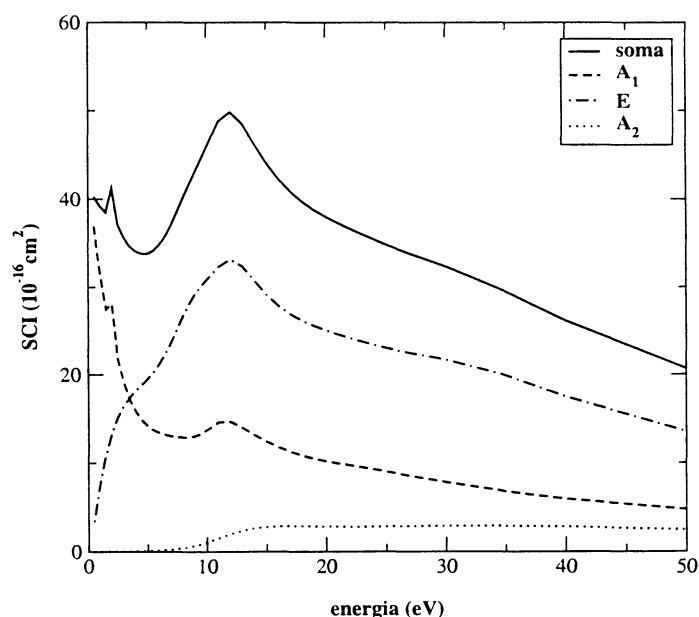


Figura 6.3: Seção de choque integral (SCI) com a decomposição por simetria para o isobutano. A linha cheia é a seção de choque integral, a linha tracejada é a simetria A_1 , a linha traço-ponto é a simetria E , e a linha pontilhada é a simetria A_2 .

O isobutano é uma molécula de cadeia aberta e ramificada, em que todas as ligações são simples, e são ligações σ , e pertence ao grupo de simetria C_{3v} , que possui uma representação que é degenerada. A geometria experimental utilizada foi: $(C_a - C_b) = 1,535 \text{ \AA}$, $(C_a - H) = 1,122 \text{ \AA}$, $(C_b - H) = 1,113 \text{ \AA}$, $\angle(C_b - C_a - C_b) = 110,8^\circ$, $\angle(C_a - C_b - H) = 111,4^\circ$.

Os cálculos foram feitos utilizando o grupo C_s , mas os resultados serão apresentados no grupo C_{3v} , sendo que as representações irredutíveis desses grupos podem

ser relacionadas [38]. Os orbitais calculados foram separados em 40 funções na representação A_1 , sendo 4 orbitais ocupados; 90 funções na representação E , sendo 8 orbitais ocupados; e 11 na representação A_2 , sendo 1 orbital ocupado.

Na figura 6.3 mostramos a seção de choque integral e a decomposição por simetria do isobutano, utilizando as representações do grupo de simetria C_{3v} . A curva da seção de choque integral elástica apresenta uma estrutura com intensidade máxima em 13 eV. Essa ressonância de forma é decorrente da superposição da simetria A_1 e da simetria duas vezes degenerada E . A curva da seção de choque integral apresenta um pico espúrio em 2 eV decorrente da representação A_1 .

6.2.3 Efeito Isômero

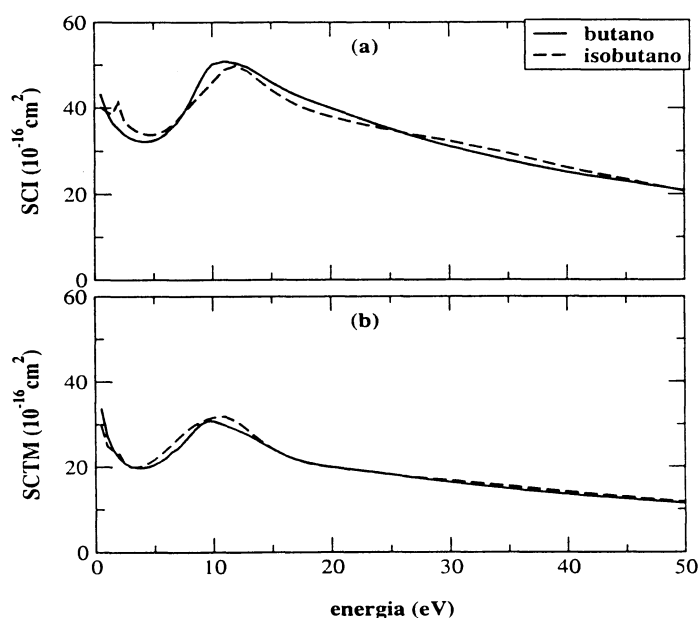


Figura 6.4: Comparação da (a) seção de choque integral (SCI) e (b) seção de choque de transferência de momento (SCTM) para o butano (linha cheia) e para o isobutano (linha tracejada).

Para verificarmos a existência do efeito isômero para os isômeros de C_4H_{10} , na figura 6.4 mostramos uma comparação da seção de choque integral (SCI), na parte (a), e da seção de choque de transferência de momento (SCTM), na parte (b). As curvas da seção de choque integral são parecidas, para energias abaixo de 30 eV, verificamos que há um pequeno deslocamento na estrutura, onde o valor de maior intensidade muda de 12 para 13 eV. Essa distinguibilidade é o efeito isômero. Para a energia de 25 eV as curvas se cruzam e vemos que somente em 50 eV elas possuem o mesmo valor, e

passam a ser muito semelhantes. Na seção de choque de transferência de momento vemos que a partir de 20 eV as curvas são iguais.

Na figura 6.5 mostramos uma comparação da seção de choque diferencial (SCD) para butano (simetria C_{2h}) e para o isobutano (simetria C_{3v}), para energias de 5, 7, 10 e 15 eV. Analisando as curvas, vemos que o butano apresenta um mínimo, que indica o predomínio de ondas do tipo p , que são decorrentes do momento angular $l = 1$. O isobutano apresenta dois mínimos, o que indica o predomínio de ondas do tipo d , que são decorrentes do momento angular $l = 2$. Para a energia de 15 eV, o butano apresenta dois mínimos e o isobutano apresenta três mínimos, e a partir de 120° as curvas são iguais.

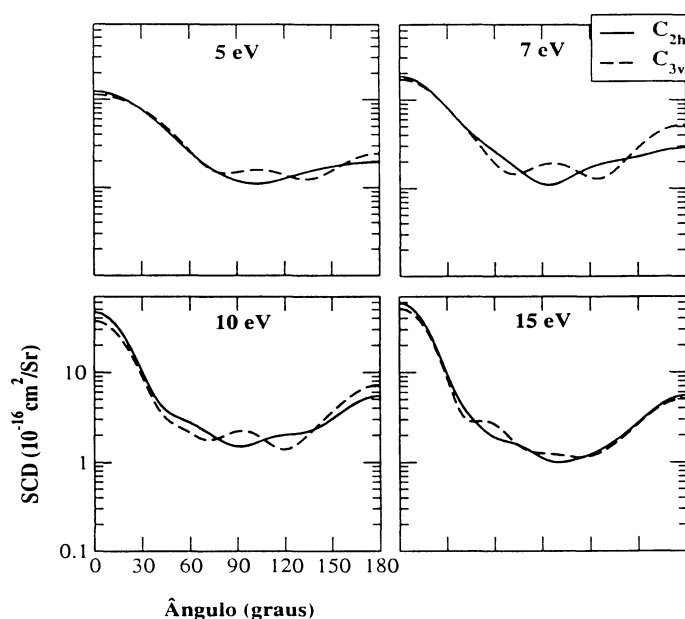


Figura 6.5: Comparação da seção de choque diferencial (SCD) para o C_{2h} - butano (linha cheia), e para o C_{3v} - isobutano (linha tracejada), para as energias de 5, 7, 10 e 15 eV.

Na figura 6.6 mostramos uma comparação da seção de choque diferencial (SCD) para butano (simetria C_{2h}) e para o isobutano (simetria C_{3v}), para energias de 20, 30, 40 e 50 eV. A medida que aumentamos a energia, vemos que as curvas começam a ficar semelhantes, com a mesma estrutura. Como as curvas da seção de choque diferencial são distinguíveis em baixas energias, e para energias maiores elas são mais semelhantes, verificamos a existência do efeito isômero.

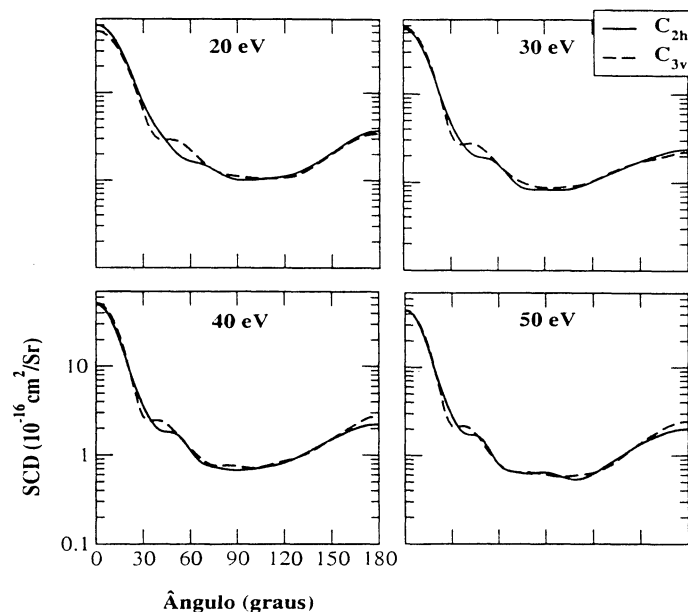


Figura 6.6: Comparação da seção de choque diferencial (SCD) para o C_{2h} - butano (linha cheia), e para o C_{3v} - isobutano (linha tracejada), para as energias de 20, 30, 40 e 50 eV.

6.2.4 Comparação das seções de choque dos isômeros de C₄H₆, C₄H₈, e C₄H₁₀

Nosso objetivo agora é mostrar uma comparação das seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial para três isômeros de C₄H₆, C₄H₈, e C₄H₁₀. Esses isômeros possuem a estrutura semelhante, e pertencem ao mesmo grupo de simetria, C_{2h}. A diferença entre eles está no acréscimo de hidrogênios na cadeia. Pelas figuras 4.1, 5.3 e 6.1, vemos que eles possuem uma grande semelhança na estrutura, só variando no comprimento da ligação de carbono.

Na figura 6.7 mostramos uma comparação da seção de choque integral (SCI) e da seção de choque de transferência de momento (SCTM) para o C₄H₆, com o isômero 1,3-butadieno, para o C₄H₈, com o isômero trans-2-buteno, e para o C₄H₁₀, com o isômero butano.

Analisando as curvas da seção de choque e as geometrias, vemos que as curvas são parecidas. Em estudos anteriores, feitos com moléculas que possuem um átomo pesado e hidrogênio [59, 60, 61], eles concluíram que o hidrogênio não é um bom espalhador e que a forma da seção de choque era determinada pelo átomo pesado. O fato das curvas do 1,3-butadieno, trans-2-buteno e butano serem parecidas, pode ser pelo fato do hidrogênio não ser um bom espalhador, além da estrutura ser igual, apenas contendo um número diferente de átomos de hidrogênio.

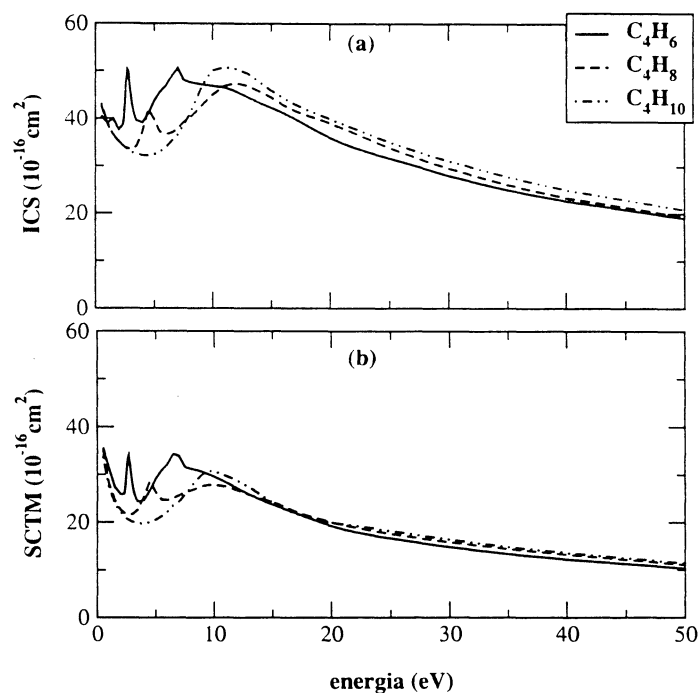


Figura 6.7: Comparação da (a) seção de choque integral (SCI) e da (b) seção de choque de transferência de momento (SCTM) para o C_4H_6 (trans-1,3-butadieno) - linha cheia, C_4H_8 (trans-2-butenos) - linha tracejada, e C_4H_{10} (butano) - linha traço-ponto.

Com isso as diferenças na seção de choque em baixas energias podem estar relacionadas com as distâncias nas ligações $\text{C} - \text{C}$, onde o comprimento da ligação dupla do trans-2-butenos é $1,347 \text{ \AA}$, o comprimento da ligação simples do 1,3-butadieno é $1,467 \text{ \AA}$, e o comprimento da ligação simples do butano é $1,531 \text{ \AA}$. Essa diferença nas ligações de carbono faz as ressonâncias se deslocarem, sendo que para o butano só aparece uma ressonância.

Na figura 6.8 mostramos uma comparação da seção de choque diferencial (SCD) para o 1,3-butadieno, para o trans-2-butenos e para o butano, para as energias de 10, 20, 35 e 50 eV. As curvas são semelhantes, comprovando a discussão acima. Em 50 eV, vemos que a seção de choque diferencial para o 1,3-butadieno apresenta um mínimo acentuado em 60° , o que para os outros dois isômeros não ocorre.

6.3 Conclusão

Nesse capítulo apresentamos as seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial para os isômeros de C_4H_{10} . Nos gráficos, vemos que as curvas para o butano e o isobutano são muito parecidas. Nas seções de choque diferencial, a

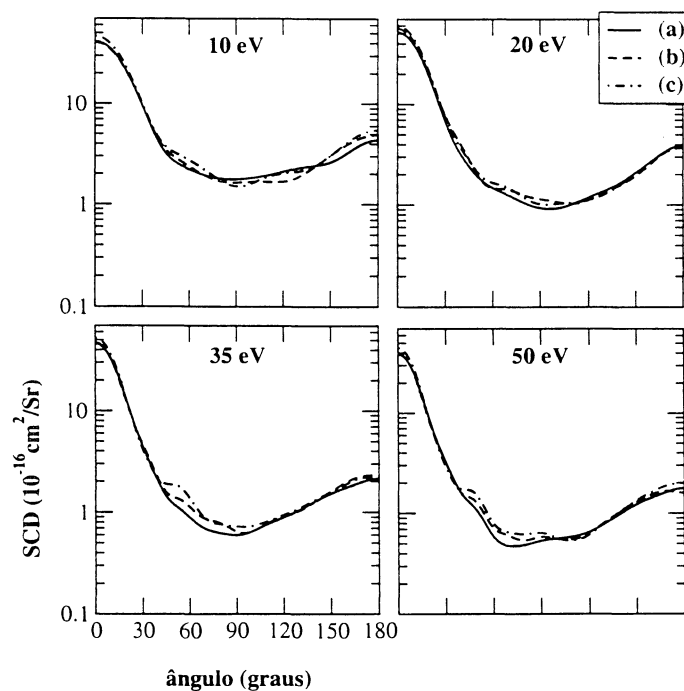


Figura 6.8: Comparação da seção de choque diferencial (SCD) para: (a) trans-1,3-butadieno (linha cheia), (b) trans-2-buteno (linha tracejada), e (c) butano (linha traço-ponto), para energias de 10, 20, 35 e 50 eV.

maior diferença está nas energias menores que 20 eV. Analisando as curvas da seção de choque, comprovamos a existência do efeito isômero.

Na seção de choque integral as curvas ficam iguais em 30 eV, e na seção de choque de transferência de momento as curvas ficam iguais em 20 eV. O fato da seção de choque do butano e do isobutano serem muito semelhantes pode ser do fato da diferença estar somente na cadeia, pois o butano tem a cadeia linear e o isobutano tem a cadeia ramificada.

Capítulo 7

Conclusão

Apresentamos nesse trabalho os resultados referentes aos cálculos das seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial para os isômeros de C_3H_4 , C_4H_6 , C_4H_8 e C_4H_{10} . Apesar da diferença entre as estruturas dos isômeros, conseguimos mostrar o efeito isômero para cada molécula.

Para os isômeros de C_3H_4 , os resultados obtidos para a seção de choque diferencial concordaram com os resultados experimentais de Nakano *et al* [21]. Os resultados para a seção de choque integral do aleno e do propino tiveram uma concordância qualitativa com os resultados experimentais do Szmytkowski e Kwitnewski [20], onde conseguimos obter os picos de ressonância medidos por esses autores. Para esses isômeros vemos que a diferença na seção de choque está relacionada com a estrutura de cada molécula. Os resultados desse trabalho estão publicados no *Phys. Rev. A* **67**, 032711 (2003) .

Para os isômeros de C_4H_6 , os resultados obtidos para a seção de choque integral para o 2-butino e trans-1,3-butadieno tiveram uma concordância qualitativa com os resultados experimentais de Szmytkowski e Kwitnewski [22], onde conseguimos obter os dois picos de ressonância de forma medida por eles.

Vemos que os picos de ressonância para esses isômeros apesar de estarem em posições parecidas, possuem uma forma bem diferente. Essa diferença pode estar relacionada com a diferença que esses isômeros possuem na cadeia, no comprimento das ligações e na diferença de grupos funcionais. Os resultados desse trabalho estão publicados no *Phys. Rev. A* **69**, 014702 (2004) .

Para os isômeros de C_4H_8 notamos uma grande semelhança na seção de choque para os isômeros syn- e skew-1-buteno, e que a rotação em torno do último carbono da cadeia não muda muito a seção de choque. Para os isômeros trans- e cis-2-buteno vemos que a torção na ligação dupla é importante, e que causa uma pequena diferença na seção de choque. Como a ligação dupla de todos os isômeros possui um comprimento carbono-carbono muito parecido, isso deve ser a razão da seção de choque ser muito

parecida.

Para os isômeros de C_4H_{10} vemos que as seções de choque apresentam um pico de ressonância, e que esse pico é na mesma região para o butano e o isobutano. Essa semelhança encontrada na seção de choque pode ser devido às semelhanças que esses isômeros possuem, e mostra que o efeito isômero é bem menor para o C_4H_{10} e C_4H_8 do que para as outras moléculas. Os resultados do trabalho relacionado aos isômeros de C_4H_{10} e C_4H_8 estão publicados no *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** (2004) .

Verificamos que a disposição dos átomos de carbono na cadeia, aberta ou fechada, linear ou ramificada e a geometria da molécula influencia a seção de choque em baixas energias, e que a medida que a energia aumenta, o elétron não sente tanto essa influência da estrutura.

Quando comparamos a seção de choque do 1,3-butadieno, do trans-2-butenos e do butano vemos que as curvas da seção de choque possuem um comportamento semelhante, o que comprova que o hidrogênio não é um bom espalhador. Assim, o comportamento da seção de choque está relacionada com o átomo mais pesado, nesse caso o carbono, e as ressonâncias podem ser relacionadas ao comprimento das ligações carbono-carbono.

Para trabalhos futuros, pretendemos incluir efeitos de polarização nos cálculos das seções de choque dos isômeros de C_3H_4 para ver como se comportam as ressonâncias a baixas energias. Para a inclusão de polarização para os isômeros de C_4H_6 , C_4H_8 e C_4H_{10} é necessário mais gasto computacional e uma memória maior. Isso talvez seja uma limitação para os nossos cálculos. Podemos também incluir nos cálculos da seção de choque excitações rotacionais, para ver se ocorre alguma alteração nas curvas dos isômeros.

Referências Bibliográficas

- [1] L. D. Barnes, S. J. Gilbert e C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **67**, (2003).
- [2] M. T. N. Varella, C. R. C. Carvalho e M. A. P. Lima, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **192**, 225 (2002).
- [3] David R. Yarkony, *Modern Eletronic Structure Theory*, parte II, World Scientific publishing Ltd. (1995).
- [4] E. C. Benck, A. Goyette, Y. C. Wang, *J. Appl. Phys.* **94**, 1382 (2003).
- [5] Michael A. Lieberman e Allan J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing*, John Wiley and Sons, Inc. (1994).
- [6] W. N. G. Hitchon, *Plasma Processes for Semiconductor Fabrication*, Cambridge University Press (1999).
- [7] J. Seth e S. V. Babu, *J. Appl. Phys.* **73**, 2496 (1993).
- [8] M. Theobald, J. Durand, P. Baclet e O. Legaie, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 278 (2000).
- [9] H. Kinoshita, T. Hando, M. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **89**, 2737 (2001).
- [10] C. Winstead e V. McKoy, *Comp. Phys. Communications* **128**, 386 (2000).
- [11] Attila Szabo e Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc. (1996).
- [12] K. Takatsuka, V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981).
- [13] K. Takatsuka, V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1734 (1984).
- [14] M. A. P. Lima e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **38**, 501 (1988).
- [15] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead, V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990).
- [16] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [17] M. H. F. Bettega , L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- [18] R. Morrison e R. Boyd, *Organic Chemistry* (Terceira Edição), Ally and Bacon, Inc. (1973).

- [19] Seyhan Ege, *Organic Chemistry* (Segunda Edição), (1989).
- [20] C. Szmytkowski, S. Kwitnewski. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35**, 3781 (2002).
- [21] Y. Nakano, M. Hoshino, M. Kitajima, H. Tanaka, M. Kimura, Phys. Rev. A **66**, 032714 (2002).
- [22] C. Szmytkowski and S. Kwitnewski, J. Phys. B **36**, 2129 (2003).
- [23] T. N. Rescigno e B. I. Schneider, Phys. Rev. A **37**, 1044 (1988); B. I. Schneider e T. N. Rescigno, Phys. Rev. A **37**, 3749 (1988); C. W. McCurdy e T. N. Rescigno, Phys. Rev. A **39**, 4487 (1989); T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld, C. W. McCurdy e S. D. Parker, Phys. Rev. A **45**, 7800 (1982).
- [24] P. G. Burke, I. Mackey e I. Shimamura, J. Phys. B **10**, 2497 (1977); B. M. Nestmann e S. D. Peyerimhoff, J. Phys. B **23**, L773 (1990); L. A. Morgan, J. Phys. B **31**, 5003 (1998).
- [25] M. Cascella, R. Curik, F. A. Gianturco e N. Sanna, J. Chem. Phys. **114**, 1989 (2001); F. A. Gianturco e P. Paoletti, Phys. Rev. A **55**, 3491 (1977).
- [26] C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu e Frack Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons (1997).
- [27] Charles J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland Physics Publishing (1975).
- [28] John R. Taylor, *Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions*, John-Wiley and Sons, Inc. (1972).
- [29] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1984).
- [30] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic, New York (1969), pg. 99.
- [31] Alexandra P. P. Natalense, tese de doutorado, Unicamp (1997).
- [32] Márcio T. N. Varella, Physicae **1**, 45 (2000).
- [33] Márcio H. F. Bettega, tese de Doutorado, Unicamp (1993).
- [34] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [35] J. C. Phillips e L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).

- [36] M. P. A. Lima, T. L. Gibson, K. Takatsuka e V. Mckoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1741 (1984).
- [37] R. Kakkar, R. Garg, P. Chadha, *J. Mol. Struct.* **617**, 141 (2002).
- [38] F. Albert Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley and Sons, Inc. (1971).
- [39] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [40] G. Schaftenaar and J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14**, 123 (2000).
- [41] A. K. Sharma e S. Chandra, *Astron. and Astrophysics* **376**, 333 (2001).
- [42] J. Buckingham, Ed. *Dictionary of Organic Compounds*, volume 1, 5ª edição, editora Chapman and Hall (1982).
- [43] D. J. Dagel, C. M. Mallouris, J. R. Doyle, *J. Appl. Phys.* **79**, 8735 (1996).
- [44] F. Toshihiro, *Phys. Rev. E* **58**, 6495 (1998).
- [45] C. Makocheanwa, H. Kawate, O. Sueka, M. Kimura, M. Kitajima, M. Hoshino, H. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 82 (2003).
- [46] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., edited by D. R. Lide (CRC, Boca Raton, 1998).
- [47] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, 4ª edição, Prentice Hall, Inc. (1991).
- [48] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.*, **60**, 821 (1996).
- [49] M. M. Fujimoto, and M.-T. Lee, *J. Phys. B* **33**, 4759 (2000).
- [50] J. Seth, A. J. I. Ward e S. V. Babu, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1957 (1992).
- [51] United States National Toxicology Program, Chemical Status Report, NTP Chem-track System. research Triangle Park, (1990).
- [52] K. D. Jordan e P. D. Burrow, *Chem. Phys. Lett.* **36**, 594 (1975); J. R. Hoyland e L. Goodman, *J. Chem. Phys.* **36**, 21 (1962); J. Rutkowsky, H. Drost e H.-J. Spangenberg, *Ann. Phys. Lpz.* **37**, 259 (1980).
- [53] K. D. Jordan e P. D. Burrow, *Chem. Rev.* **87**, 557 (1987).

- [54] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **118**, 75 (2003).
- [55] B. Mannfors, T. Sundius, K. Palmo, L.-O. Pietila, S. Krimm, *J. Mol. Struct.* **521**, 49 (2000).
- [56] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell, W. Jacob, *J. Appl. Phys.* **86**, 3988 (1999).
- [57] H. Kinoshita e M. Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1577 (2001).
- [58] Keith E. Laidig, *J. Phys. Chem.* **95**, 7709 (1991).
- [59] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **103**, 10566 (1995).
- [60] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, A. J. R. da Silva, and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **110**, 2452 (1999).
- [61] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **111**, 6396 (1999).